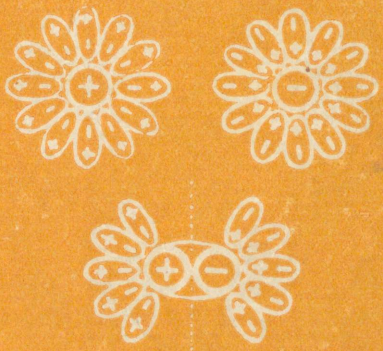
KARL PRINKMAN

KEEMIA

IX KLASSILE



EESTI RIIKLIK KIRJASTUS

A-18363 II

A-18363 II

KARL PRINKMAN

KEEMIA

IX KLASSILE

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1950

Kinnitatud Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt.

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
8757

Eessõna.

Käesolev keskkooli IX klassi keemia õpik on sama autori 1949. a. ilmunud keemia õpiku täiendatud ja parandatud väljaanne.

Arvestades asjaolu, et keskkooli IX klassis jätkatakse keemia kursuse süstemaatilist õpetamist, on õpikusse võetud mõningaid küsimusi ka VII klassi kursusest kordamiseks ja süvendamiseks. Terminoloogia alal teostub teadlik üleminek eestikeelsetest nimetustest rahvusvahelistele nimetustele.

Õpik näeb ette keemiakursuse omandamist katsete varal klassis-laboratooriumis õpetaja vahetul juhtimisel. Õpiku peaülesandeks on kinnistada klassis-laboratooriumis omandatud teadmised ja oskused.

Aine esitamisel on iga teoreetilise osa teema lõppu paigutatud laboratoorsed tööd. Õpetaja ülesandeks on korraldada õppetöö selliselt, et teoreetilise materjali käsitlemisele järgneksid paralleelselt laboratoorsed tööd. Ei ole soovitav korraldada laboratoorseid töid alles pärast terve teema läbivõtmist, kuna õpilased võivad vahepeal unustada teoreetilist materjali ning praktiline osa osutuks seega eraldatuks põhiainest. Teoreetilise materjali käsitlemine paralleelselt laboratoorsete tööde teostamisega soodustab keemia kursuse sügavamat omandamist, äratab õpilastes huvi aine vastu ning juhib neid looduse protsesside dialektilis-materialistliku mõistmiseni.

Laboratoorsed tööd on valitud selliselt, et nende täitmine

annaks õpilastele mitte ainult teoreetilisi teadmisi ainetest ning nende omadustest ja muundustest, vaid ka oskusi keemilise eksperimenteerimise alal.

Juhul, kui koolil pole küllaldasel määral reaktiive ja vahendeid ning seetõttu pole võimalik korraldada kõiki laboratoorseid töid, tuleb õpetajal toimetada kõik laboratoorsete tööde all toodud tööd demonstratsioonkatsetena.

Reaktiivide ja materjalide kokkuhoidmiseks tuleb õpilasi harjutada toimetama katseid minimaalsete ainehulkadega.

Aine teoreetilise ja praktilise osa kinnistamiseks ja paremaks jäädvustamiseks on õpikusse võetud harjutuste, ülesannete ja küsimuste arvu tunduvalt suurendatud. Õpetaja valikul tuleb neid anda õpilastele koduseks läbitöötamiseks kontrollimisega järgmisel tunnil.

Erilist tähelepanu tuleb pühendada keemilise keele omandamisele ja ülesannete lahendamisele.

Käesolevasse väljaandesse on paigutatud rida täiendusi ja parandusi. Autor on väga tänulik kõigile, kes juhivad tähelepanu võimalikele ebatäpsustele ja avaldavad oma soovid õpiku kohta. Avaldusi palun saata autori nimele Tallinna Õpetajate Instituuti (Tallinn, Narva mnt. 57).

Tallinn, jaanuar 1950. *Autor.*

I peatükk.

MENDELEJEVI ELEMENTIDE PERIOODILINE SÜSTEEM.

Määratu hulk aineid, niihästi looduses leiduvaid kui ka kunstlikult saadavaid, on võimalik saada suhteliselt väikese arvu põhiainete, nn. elementide ühinemisel. Looduses tuntakse 92 elementi. Igal keemilisel elemendil on oma kindel aatomkaal ning teda iseloomustavad füüsilised ja keemilised omadused.

Käsiteldud õppematerjalist on meil teada, et paljudel elementidel on sarnased omadused. Näiteks elemendid Li, Na, K, Rb, Cs on leelismetallid, nad lagundavad energiliselt vett, on ühevalentsed, nende hüdroksüüdid on tugevad leelised; elemendid F, Cl, Br, J ühinevad kergelt metallidega ja tekitavad sooli, ühinevad energiliselt vesinikuga ja annavad halogeenvesinikke, mis lahustuvad vees ja tekitavad happeid; nad on metallide ja vesiniku ühendeis ühevalentsed jne.; elemendid lämmastik ja fosfor on mittemetallid, annavad happeid: lämmastikhapet — HNO_3 ja metafosforhapet — HPO_3; nendes ühendites on lämmastiku ja fosfori valents viis ning nende hapete anhüdriidid on sarnase koostisega N_2O_5 ja P_2O_5.

Kui me uuriksime ja kõrvutaksime paljude elementide ja nende ühendite omadusi, siis avastaksime hämmastava sar-

nasuse paljude elementide vahel. Kuid sarnasuste kõrval me leiaksime ka rea erinevusi.

Suur vene õpetlane **D. I. Mendelejev** näitas, et elementide omaduste sarnasus ja erinevus sõltub nende aatomkaalust. Selle seaduspärasuse selgitamiseks vaatleme keemiliste elementide üht iseloomustavat omadust — nende valentsi ja selle muutumist hapnikühendites.

Peaaegu kõik elemendid moodustavad hapnikuga ühendeid, mida nimetatakse hapenditeks ehk oksüüdideks. Ühed keemilised elemendid ühinevad hapnikuga äärmiselt kergesti juba tavalisel põlemisel, teised ühinevad raskemini ning ainult kõrgetel temperatuuridel, kolmandad ei ühine vahetult üldse hapnikuga; nende hapendeid on võimalik saada ainult kaudsel teel; lõpuks on olemas väike arv elemente, mis ei moodusta hapnikuga ühendeid.

Arvesse võttes, et enamik elemente ühineb hapnikuga, siis tava kohaselt avaldatakse elementide valents hapniku suhtes, mis võimaldabki avastada elementide sarnaseid omadusi.

Tuleb tähendada, et mõned elemendid on suutelised moodustama ainult ühte hapnikühendit; enamik elemente moodustab neid aga mitu, seetõttu on need elemendid muutuva valentsiga hapniku suhtes.

Hapendeid, mis sisaldavad molekulis suurima arvu hapniku aatomeid, nimetatakse kõrgeimateks hapnikühendeiks ehk kõrgeimateks hapendeiks. Kõrgeimas hapendis avaldub elemendi kõrgeim valents.

Vaatame nüüd, kuidas muutub elemendi üks põhiomadusi — valents kõrgeimates hapnikühendeis. Selleks kirjutame välja rea elemente nende aatomkaalu tõusu järjekorras (vesiniku ja heeliumi jätame esialgu kõrvale ja alustame liitiumiga) ning tutvume nende valentsi muutusega.

Koostame järgneva tabeli.

Keemiline sümbol	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Aatomkaal	6,9	9	10,8	12	14	16	19	20,2
Elemendi nimetus	Liitium	Berüllium	Boor	Süsinik	Lämmastik	Hapnik	Fluor	Neoon
Valents hapniku suhtes	1	2	3	4	5	—	—	0
Kõrgeim hapend	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—	—

(Järg)

Keemiline sümbol	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Aatomkaal	23	24,3	27	28,1	31	32,1	35,5	39,9
Elemendi nimetus	Naatrium	Magneesium	Alumiinium	Räni	Fosfor	Väävel	Kloor	Argoon
Valents hapniku suhtes	1	2	3	4	5	6	7	0
Kõrgeim hapend	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—

(Järg)

Keemiline sümbol	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	jne.
Aatomkaal	39,1	40,1	45,1	47,9	50,9	52	54,9	„
Elemendi nimetus	Kaalium	Kaltsium	Skandium	Titaan	Vanaadium	Kroom	Mangaan	„
Valents hapniku suhtes	1	2	3	4	5	6	7	„
Kõrgeim hapend	K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	„

Toodud tabeli põhjal võime teha järgmise järelduse:

Aatomkaalu tõusu järjekorras paigutatud elementide valents suureneb pidevalt ühe ühiku võrra kuni kindla arvuni (kaheksa), et seejärel uuesti korduda, ja seda perioodiliselt.

Paigutades elemente ühelt poolt nende aatomkaalu tõusu järjekorras ja teiselt poolt kirjutades korduva valentsiga elemente üksteise alla, tekivad meil elementide read pidevalt suureneva aatomkaaluga ja valentsiga ning ühe ja sama valentsiga elementide veerud.

Sel puhul tekib järgmine tabel:

Valents	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
I rida	Li 6,9	Be 9	B 10,8	C 12	N 14	O 16	F 19	Ne 20,2
II rida	Na 23	Mg 24,3	Al 27	Si 28,1	P 31	S 32,1	Cl 35,5	Ar 39,9
III rida	K 39,1	Ca 40,1	Sc 45,1	Ti 47,9	V 50,9	Cr 52	Mn 54,9	jne.

Järjestades niiviisi aatomkaalu suurenemise korras kõik keemilised elemendid, saame kindla süsteemi. Saadud elementide rea uurimisel avastame seaduspärasuse, et keemilise elemendi üks tähtsamaid omadusi — valents on perioodilises sõltuvuses elemendi aatomkaalust.

Esimesena avastas selle seaduspärasuse geniaalne vene õpetlane D. I. Mendelejev (1869). Mendelejev määras elemendi omaduste sõltuvuse selle aatomkaalust ja see seaduspärasus on üks tähtsamaid keemias.

Mendelejev avastas, et kui paigutada elemendid aatomkaalu suurenemise järjekorras,

MENDELEJEVI ELEMENTIDE PERIOODILINE SÜSTEEM

Perioodid	Read	Elementide rühmad								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1	I	**H** 1 Vesinik 1,008								**He** 2 Heelium 4,003
2	II	**Li** 3 Liitium 6,940	**Be** 4 Berüllium 9,02	5 **B** Boor 10,82	6 **C** Süsinik 12,010	7 **N** Lämmastik 14,008	8 **O** Hapnik 16,00	9 **F** Fluor 19,00		**Ne** 10 Neoon 20,183
3	III	**Na** 11 Naatrium 22,997	**Mg** 12 Magneesium 24,32	13 **Al** Alumiinium 26,97	14 **Si** Räni 28,06	15 **P** Fosfor 30,98	16 **S** Väävel 32,06	17 **Cl** Kloor 35,457		**Ar** 18 Argoon 39,944
4	IV	**K** 19 Kaalium 39,096	**Ca** 20 Kaltsium 40,08	**Sc** 21 Skandium 45,10	**Ti** 22 Titaan 47,90	**V** 23 Vanaadium 50,95	**Cr** 24 Kroom 52,01	**Mn** 25 Mangaan 54,93	**Fe** 26 Raud 55,85 | **Co** 27 Koobalt 58,94 | **Ni** 28 Nikkel 58,69	
	V	29 **Cu** Vask 63,57	30 **Zn** Tsink 65,38	31 **Ga** Gallium 69,72	32 **Ge** Germaanium 72,60	33 **As** Arseen 74,91	34 **Se** Seleen 78,96	35 **Br** Broom 79,916		**Kr** 36 Krüptoon 83,7
5	VI	**Rb** 37 Rubiidium 85,48	**Sr** 38 Strontsium 87,63	**Y** 39 Ütrium 88,92	**Zr** 40 Tsirkoonium 91,22	**Nb** 41 Nioobium 92,91	**Mo** 42 Molübdeen 95,95	**Tc** 43 Tehneesium 99	**Ru** 44 Ruteenium 101,7 | **Rh** 45 Roodium 102,91 | **Pd** 46 Pallaadium 106,7	
	VII	47 **Ag** Hõbe 107,88	48 **Cd** Kadmium 112,41	49 **In** Indium 114,76	50 **Sn** Tina 118,70	51 **Sb** Antimon 121,76	52 **Te** Telluur 127,61	53 **J** Jood 126,92		**Xe** 54 Ksenoon 131,3
6	VIII	**Cs** 55 Tseesium 132,91	**Ba** 56 Baarium 137,36	57—71 Lantaniidid —	**Hf** 72 Hafnium 178,6	**Ta** 73 Tantaal 180,88	**W** 74 Volfram 183,92	**Re** 75 Reenium 186,31	**Os** 76 Osmium 190,2 | **Ir** 77 Iriidium 193,1 | **Pt** 78 Plaatina 195,23	
	IX	79 **Au** Kuld 197,2	80 **Hg** Elavhõbe 200,61	81 **Tl** Tallium 204,39	82 **Pb** Seatina 207,21	83 **Bi** Vismut 209,00	84 **Po** Poloonium 210	85 **At** Astatiinum 211		**Rn** 86 Radoon 222
7	X	**Fr** 87 Frantsium 223	**Ra** 88 Raadium 226,05	**Ac** 89 Aktiinium (227)	**Th** 90 Toorium 232,12	**Pa** 91 Protaktiinium 231	**U** 92 Uraan 238,07			
Kõrgeimate soolatekitavate oksüüdide tüübid		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	—
Lantaniidid		**La** 57 Lantaan 138,92	**Ce** 58 Tseerium 140,13	**Pr** 59 Praseodüüm 140,92	**Nd** 60 Neodüüm 144,27	**Il** 61 Illiinium 147	**Sm** 62 Samaarium 150,43	**Eu** 63 Euroopium 152,0	**Gd** 64 Gadoliinium 156,9	
		Tb 65 Terbium 159.2	**Dy** 66 Düsproosium 162,46	**Ho** 67 Holmium 164,94	**Er** 68 Erbium 167,2	**Tu** 69 Tuulium 169,4	**Yb** 70 Ütterbium 173,04	**Cp** 71 Kassiopeium 174.99		

siis korduvad elementide ja nende ühendite keemilised ja füüsilised omadused teatud kindlate intervallide ehk, nagu nimetas Mendelejev, kindlate perioodide järel.

Tuginedes sellele avastusele, koostas Mendelejev keemiliste elementide perioodilise süsteemi ja tuletas ülemaailmselt tuntud **perioodilisuse seaduse**.

Siin toodud Mendelejevi «keemiliste elementide perioodilise süsteemi» tabel on tunnustatud maailma kõigi õpetlaste poolt. Elementide perioodilisuse seadus ja perioodiline süsteem on tänapäeva teaduse aluseks.

Vaatleme lähemalt Mendelejevi elementide perioodilise süsteemi tabelit.

Elementide horisontaalsed read moodustavad nende hapnikühendite suhtes (mida mainiti ülal) ja teatud määrani ka nende omaduste suhtes (millest pikemalt allpool) **perioode**.

Vertikaalsetesse ridadesse on paigutatud ühesuguse valentsiga elemente ja neid veerge nimetatakse **rühmadeks**.

Igal rühmal on oma number, mis arvuliselt on võrdne rühma kuuluvate elementide kõrgeima valentsiga.

Perioodilises süsteemis on 9 rühma; I, II, III, IV, V, VI, VII ja VIII rühm koosneb aktiivsetest elementidest, s. t. keemiliselt reageerivatest elementidest, kuna nullrühma moodustavad keemiliselt mitteaktiivsed elemendid. Nullrühma elemendid ei reageeri teiste elementidega, neid nimetatakse ka inertseteks gaasideks. Siia kuuluvad heelium He, neoon Ne, argoon Ar, krüptoon Kr, ksenoon Xe ja radoon Rn. Nimetatud elementide valents on null. Perioodilises süsteemis asetsevad metallid peamiselt I, II, III ja VIII rühmas, kuna mittemetallid asetsevad peamiselt IV, V, VI ja VII rühmas.

Kuna elementide rühmad koostatakse nende hapnikühendite kõrgeima valentsi põhjal, siis on tabeli alumises osas

toodud iga elementide rühma kõrgeima hapnikühendi üldvalem, näiteks:

Rühmad	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
Üldvalem	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	—

Antud valemi põhjal on kerge koostada metalli hapendi valem, või mittemetalli kohta — happe anhüdriidi valem.

Lähem tutvumine Mendelejevi perioodilise süsteemi ja seadusega toimub edaspidi.

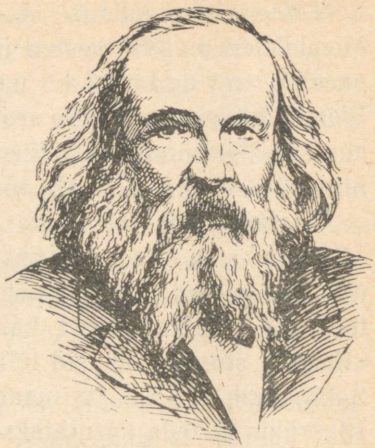
Mendelejevi teened on hiiglasuured ja seisavad peamiselt selles, et ta ei loonud mitte mingi lihtsa tabeli, vaid ta avastas loodusseaduse — perioodilisuse seaduse. Vastloodud seaduse põhjal ennustas Mendelejev tol ajal veel avastamata elemente ja täpsustas mitme elemendi aatomkaalu.

Keemia õppimisel käsitleme keemilisi elemente ja nende ühendeid Mendelejevi perioodilise süsteemi alusel. Selleks vaatleme sarnaseid elemente rühmade kaupa. Tutvumine elementide rühma ühe esindajaga võimaldab otsustada sama rühma teiste elementide paljude omaduste üle. Sel viisil toome nähtavale füüsika ja keemia tähtsaima seaduse, mille avastas suur vene õpetlane Mendelejev, olemuse ja tähtsuse.

D. I. Mendelejev.

Dmitri Ivanovitš Mendelejev sündis 8. veebruaril 1834 Siberis Tobolski gümnaasiumi direktori perekonnas. Juba seitsmeaastaselt astus Mendelejev Tobolski gümnaasiumi, kus tema lemmikaineiks olid matemaatika ja füüsika. Lõpetanud gümnaasiumi, astus 15-aastane Mendelejev Peterburi Pedagoogilisse Instituuti — tolleaegsesse parimasse kõrgemasse õppeasutisse. Füüsika-matemaatika teaduskonna üliõpilasena

hämmastas Mendelejev oma kaaslasi sügavate teadmistega ning suure töövõimega. Oma kaks esimest uurimistööd avaldas Mendelejev alles üliõpilane olles. A. 1855 lõpetas ta instituudi esimesena kuldmedaliga ja ta jäeti instituudi juurde end magistrieksamile ette valmistama. Tervislikel põhjustel oli Mendelejev sunnitud Peterburist lahkuma ja siirduma lõunasse, kus ta töötas kaks aastat gümnaasiumi õppejõuna Simferoopolis ja Odessas.



D. I. Mendelejev.

Lõunamaine kliima ja kuulsa arsti Pirogovi nõuanded tervistasid Mendelejevi. Tulnud tagasi Peterburi, kaitses ta hiilgavalt magistri-dissertatsiooni, millele järgnes Mendelejevi valimine sama ülikooli keemiadotsendiks. Noor, alles 23-aastane õpetlane arendas ülikooli juures viljakat teaduslikku ja pedagoogilist tegevust. A. 1859 lähetatakse Mendelejev teaduslikul otstarbel välismaale. Töötades välismaal, avaldas Mendelejev rea teaduslikke töid, nende hulgas ka tema poolt avastatud vedelike absoluutse keemistemperatuuri (nn. kriitilise temperatuuri) kohta. Naasnud a. 1861 Peterburi, arendas Mendelejev äärmiselt intensiivset ja viljakat tööd. Ta pidas loenguid ülikoolis ja teistes kõrgemates õppeasutistes; kaitses doktori-dissertatsiooni ja ta valiti professoriks. Tegeldes vesilahuste uurimisega, esitas ta lahuste uue hüdratatsiooniteooria.

1867. a. alates juhatas Mendelejev 23 aastat järgemööda Peterburi ülikooli anorgaanilise keemia kateedrit. See periood oli ta pedagoogilise tegevuse ja loomingu õitseaeg.

Töötades ülikoolis ja pidades loenguid keemia alal, avaldas Mendelejev a. 1869 kestva ja pingsa töö tulemusena tema poolt avastatud perioodilisuse seaduse. Elementide perioodilisuse seadus tegi Mendelejevi üle maailma kuulsaks ja vaimustas paljusid teadlasi, kes oma töödega kinnitasid ja täiendasid seda süsteemi.

Aastail 1869—71 ilmus Mendelejevi kuulus õpperaamat «Keemia alused», mis oli koostatud Mendelejevi poolt ülikoolis peetud loengute põhjal. See Mendelejevi klassikaline teos oli aluseks, millel kasvas mitu keemikute põlvkonda. «Keemia alused» ilmusid tõlkes ka Inglismaal, Prantsusmaal, Saksamaal, USA-s jt. maades. Meil on see teos ilmunud 13. trükis ja teda kasutatakse käsiraamatuna.

Mendelejev ühes oma kaastöölistega toimetas rea katseid gaaside kokkusurutavuse ja lahuste uurimise alal. Seoses nende töödega hakkas Mendelejev tegelema meteoroloogia, vedelike takistuse, õhusõidu jt. küsimustega. Soovides vaadelda päikese täielikku varjutust, sooritas Mendelejev a. 1887 ilma piloodita lennu õhupallil.

Sõjaministeeriumi ülesandel töötas Mendelejev suitsuta püssirohu valmistamise alal ja leiutas selle a. 1891.

Tutvumisel Mendelejevi teadusliku ja ühiskondliku tegevusega ning tema vaimse pärandiga hämmastab meid eriti tema teadmiste ulatus ühelt poolt ja teaduse tihe side praktikaga teiselt poolt.

Mendelejev osutas suurt tähelepanu naftale, kivisöele ja metallidele ning esitas palju konkreetseid ettepanekuid nende tootmise parendamiseks. Teda huvitasid põllumajandus, merelaevandus, kunst, rahvaharidus jm.

Tehes kokkuvõtet Mendelejevi töödest, tuleb tähendada, et enamik tema töid (110) on ilmunud perioodil 1872—1877. Üldse on Mendelejev kirjutanud 431 tööd. Sellest arvust on 44 keemia alalt, 106 füüsikalise keemia alalt, 99 tehnika alalt,

99 füüsika alalt, 36 majandusgeograafia alalt, 22 geodeesia alalt, 25 on retsensioonid ja populaarteaduslikud artiklid.

Mendelejev on teadlaste poolt tunnustatud ülemaailmse kuulsusega õpetlane. Mendelejevit paluti Londoni Faraday Seltsi loenguid pidama (au, mille osaliseks on saanud ainult kõige kuulsamad teadlased); ta valiti paljude välismaiste akadeemiate ja teaduslike ühingute auliikmeks, paljude välismaiste ülikoolide audoktoriks, teda austati rohkete aunimetuste ja medalitega. Tema ametinimi sisaldas üle saja teadusliku nimetuse ja kraadi («ta on suurem ja pikem kui keisril», ütles kord Mendelejev ise).

Mendelejevi pulbitsev tegevus ei leidnud väärilist hindamist kodumaal. Vene Teaduste Akadeemia ei valinud teda oma liikmeks. Rühm välismaise päritoluga akadeemikuid Vene Teaduste Akadeemias ja reaktsioonilised tsaari tšinovnikud takistasid a. 1880 Mendelejevi valimist akadeemia liikmeks. Ta kukutati hääletamisel läbi ning tema asemel valiti keskpäraste võimetega, kuid reaktsiooniliste vaadetega sakslane, keemik Belstein.

Vähe sellest, Mendelejev oli sunnitud a. 1890 lahkuma ülikoolist, sest tsaarivalitsus ei sallinud teda tema edumeelsete vaadete pärast.

Pärast seda töötas Mendelejev Kaalude ja Mõõtude Kojas, kus jätkas oma teaduslikku tööd kuni surmani. Ta suri 2. veebruaril 1907.

Õpetlik on Mendelejevi tegevus ja õpetlik on tema ettenägevus. Ta esitas suuri probleeme teaduse ja tehnika alal, näiteks kivisõe maa-alune gaasistamine, nafta töötlemine väärtuslikumateks saadusteks, raua ja terase vahetu tootmine maagist, põhjanaba avastamine, agrotehnika ja mineraalväetiste kasutamine, rahvahariduse reorganiseerimine jne. Kõiki neid kaugenägelikke mõtteid ei saadud teostada tsaariaegsel,

kapitalistlikul Venemaal; alles meie ajal, sotsialistliku korra juures teostuvad selle geniaalse õpetlase unistused.

Aeg kustutab või varjutab tihti mineviku hiilgavaid kujusid, kuid Mendelejevi looming helgib ikka heledamalt. Tema nimi on jäädvustatud hiilgava tähena inimkonna ajaloos.

II peatükk.

HAPNIKU RÜHM.

A. SISSEJUHATUS.

VIII klassi keemia kursuses tutvusime keemiliste elementide teadusliku klassifikatsiooniga, mille andis Mendelejev. Õppisime tundma leelismetallide rühma metalle: liitiumi (Li), naatriumi (Na), kaaliumi (K), rubiidiumi (Rb) ja tseesiumi (Cs) ning halogeenide rühma elemente: fluori (F), kloori (Cl), broomi (Br) ja joodi (J). Nimetatud elemendid moodustavad füüsiliste ja keemiliste omaduste poolest sarnanevate elementide loomulikke rühmi.

Keemiliste elementide klassifitseerimisel vaatles Mendelejev hapniku (O), väävli (S), seleeni (Se) ja telluuri (Te) omadusi. Ta leidis nende keemilise sarnasuse, ühendas nad sarnanevate elementide loomulikuks rühmaks ja asetas nad perioodilise süsteemi VI rühma.

VI rühma elementidest õpime põhjalikumalt tundma hapnikku ja väävlit kui tähtsamaid.

B. HAPNIK.

1. Hapnik — *Oxygenium.*

Keemiline sümbol O; aatomkaal 16.

Asub Mendelejevi tabelis VI rühma II reas. Avastatud a. 1774.

Hapniku allotroopia. Element hapnik looduses esineb vabas olekus kahe lihtaine — tavalise h a p n i k u ja o s o o n i

näol. Tavalise hapniku molekul koosneb kahest hapniku aatomist — O_2, kuna osooni molekul koosneb kolmest aatomist — O_3. Nii tavaline hapnik — O_2 kui ka osoon — O_3 on ühe ja sama elemendi hapniku teisendid. Nad erinevad teineteisest mitte ainult nende molekule moodustavate aatomite arvu poolest, vaid ka neid iseloomustavate omaduste poolest.

Nähtust, mis seisab selles, et üks ja sama element võib moodustada mitu lihtainet, nimetatakse **allotroopiaks**. Allotroopia on tuletatud kreekakeelseist sõnadest *«allos»* — «teine» ja *«tropos»* — «liik».

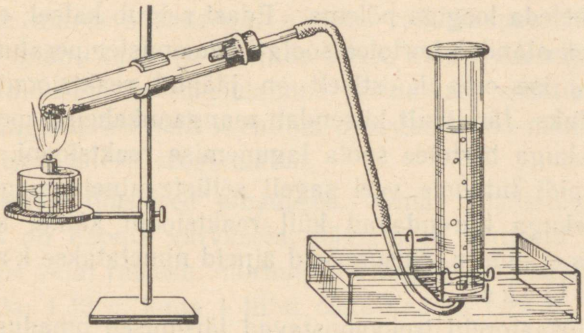
Seega moodustab element hapnik kaks allotroopset teisendit, mis on võimalik tema aatomi omaduse tõttu ühineda erineva aatomite arvuga molekulideks.

Siin, nagu igal pool looduses, käib kvantitatiivsete muudatustega kaasas samaaegselt ka kvalitatiivsete omaduste muutumine. Ja tõepoolest, molekul ei ole lihtsalt aatomite kogumik, sest molekulide omadused erinevad järsult tema aatomite omadustest. Hapniku ja osooni näidete varal näeme, et molekuli koguselise (kvantitatiivse) koostise muutumine põhjustab ka aine omaduste (kvalitatiivset) muutumist. Selle seaduse õigsust kinnitab kogu keemia ainestik, ja seepärast võib «keemiat nimetada kehade kvantitatiivse koostise muutuste tagajärjel toimuvate kvalitatiivsete muutuste teaduseks» (F. Engels).

Hapnik looduses. Kõikidest maakeral leiduvaist elementidest on hapnik kõige levinum; maakera koores, hüdrosfääris ja atmosfääris leidub hapnikku kokku 49,1%. Atmosfäärilises õhus leidub hapnikku vabas olekus kaalu järgi 23,1% ja ruumala järgi 20,9%. Seotult esineb hapnik mitmesuguste mineraalide ja kivimite koostises, samuti kuulub hapnik iga-

suguste taimede ja loomade organismide koostisse, moodustades suurema osa (kuni 65%) nende kaalust.

Hapniku saamine. Laboratooriumides saadakse hapnikku mitmesuguste hapnikurikaste ainete lagundamisel soojuse toimel. Sellisteks aineteks võivad olla elavhõbe(II)hapend (HgO), mennik (Pb_3O_4), kaalisalpeeter (KNO_3), kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$), bertolee sool ($KClO_3$) jt.



Joonis 1. Seadis hapniku saamiseks.

Väikestes hulkades saadakse hapnikku tavaliselt bertolee soola kuumutamisel (joon. 1):

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Tavaliselt laguneb puhas bertolee sool raskelt, kuid selgub, et mõningad bertolee soolale juurdelisatud ained põhjustavad tema kiiremat ja täielikumat lagunemist. Selliste ainete hulka kuuluvad näiteks mangaankahelishapend (MnO_2), liiv, raud(III)hapend (Fe_2O_3) jt.

Märkus: Bertolee soola tuleb käsitseda suure ettevaatusega ning segada ainult MnO_2-ga. $KClO_3$ segu paljude ainetega, näiteks söega, väävliga ja isegi paberitükkidega ning teiste põlevate ainetega võib soojendamisel või hõõrumisel põhjustada ohtlikke plahvatusi.

Katalüüsi mõiste. Mangaankahelishapendi toime selgita-

miseks võrdleme hapniku saamist bertolee soolast mangaankahelishapendiga ja ilma selleta.

Kui katseklaasis soojendada puhast bertolee soola, siis eraldub hapnik väga aeglaselt. Katseklaasi asetatud hõõguv pird ei hakka leegitsema. Kuid puistates sama katseklaasi veidi mangaankahelishapendit (MnO_2), muutub hapniku eraldumine energilisemaks. Katseklaasi asetatud hõõguv pird puhkeb heleda leegiga põlema. Edasi selgub katsel, et MnO_2 juuresolek alandab bertolee soola lagunemistemperatuuri ning et MnO_2 ise oma koostiselt on jäänud reaktsiooni lõpuni muutmatuks. Järelikult kiirendab mangaankahelishapend oma juuresolekuga bertolee soola lagunemise reaktsiooni.

Edaspidi tutvume veel sageli selliste ainetega, mis oma juuresolekuga kiirendavad küll reaktsiooni käiku, kuid ise seejuures ei muutu. Niisuguseid aineid nimetatakse katalüsaatoriteks.

Katalüsaatoreid iseloomustavad järgmised omadused:

1) Reaktsiooni käiku kiirendavad juba väga väikesed ja reageerivate ainete kogustega mittevõrreldavad katalüsaatorikogused.

2) Reaktsiooni lõpul on katalüsaator muutmatu ja tavaliselt ei tähistata teda reaktsiooni võrrandis.

3) Katalüsaator mõjustab ainult niisuguste reaktsioonide kiirust, mis võivad toimuda iseenesest, kuid väiksema kiirusega.

Meid huvitavad peamiselt niisugused katalüsaatorid, mis kiirendavad keemilist protsessi; kuid on ka niisuguseid katalüsaatoreid, mis aeglustavad, pidurdavad keemilist protsessi.

Ülaltoodust selgub:

Katalüsaatoriteks nimetatakse niisuguseid aineid, mis muudavad keemilise reaktsiooni kiirust (kiirendavad või aeglustavad) ning millede keemiline koostis ja

hulk ei muutu reaktsiooni lõpuks; nähtust ennast nimetatakse **katalüüsiks.**

Katalüsaatoritel on väga suur tähtsus looduses ja tehnikas. Nad võtavad osa ainevahetusprotsessidest inim- ja loomaorganismides ja taimedes; üldse on nendega seotud kõik eluprotsessid. Tehnikas toimub katalüsaatorite kaasabil suur hulk tehnoloogilisi protsesse, mis on seotud mitmesuguste ainete saamisega, näiteks väävelhappe, lämmastikhappe, ammoniaagi ja paljude teiste ainete saamisega.

Katalüsaatorite rakendamine võimaldab teostada tööstuslikes tingimustes neid keemilisi protsesse, mis muidu oleksid praktiliselt täiesti teostamatud.

Hapniku füüsilised omadused. Oma füüsiliste omaduste poolest on hapnik värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Ta on õhust veidi raskem: normaalseil tingimustel kaalub 1 liiter hapnikku 1,43 g, kuna 1 liiter õhku kaalub 1,29 g. Temperatuuril —183° ja hariliku rõhu tingimustes muutub hapnik hästi voolavaks helesiniseks vedelikuks, mis temperatuuril —219° tardub kahvatusiniseks lumetaoliseks massiks. Hapnik lahustub vees, kuigi väikestes hulkades; 100 ruumalas vees lahustub 0° juures 4,9 ja 20° juures 3,1 ruumala hapnikku.

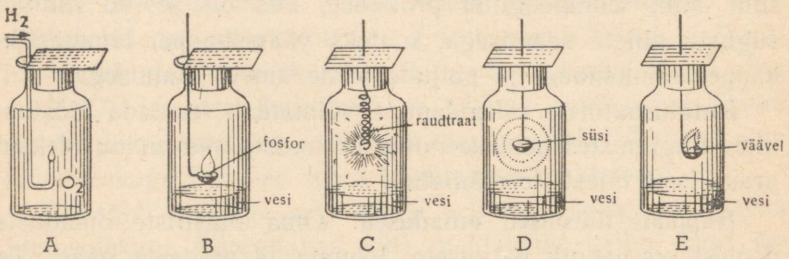
Hapniku keemilised omadused. 1) Põlemine. Hapnik on tüüpiline kahevalentne element. Kõigis oma ühendites on hapnik alati kahevalentne. Üheks hapniku kõige iseloomustavamaks omaduseks on tema võime ühineda paljude elementidega, eraldades seejuures soojust ja valgust. Nagu teada, nimetatakse seda protsessi **põlemiseks.** Seega osutub hapniku tähtsaimaks omaduseks tema võime hoida alal mitmesuguste ainete põlemist. Hapnikusse asetatud hõõguv pird süttib ja põleb ereda leegiga.

Põlemine puhtas hapnikus toimub palju energilisemalt kui õhus. Seda on võimalik tõestada katsetega. Selleks täidame

mõningad klaaspurgid hapnikuga ja toimetame nendes ainete põletamist (joon. 1a).

a) Hõõguv söetükike asetatuna hapnikusse kuumeneb veel rohkem ja põleb leegita. Põlemissaaduseks on süsihappegaas:

$$C + O_2 = CO_2$$



Joonis 1a. Ainete põlemine hapnikus.
A — vesiniku põlemine; B — fosfori põlemine; C — raua põlemine; D — söe põlemine; E — väävli põlemine.

b) Väävel põleb hapnikus ereda sinakas-lilla leegiga. Sel puhul tekib terava lõhnaga väävlishapend:

$$S + O_2 = SO_2$$

c) Terastraat, mis on süüdatud hõõguva söe abil, põleb heledalt sädemeid pildudes, kusjuures tekib üks raua hapendeid — Fe_3O_4:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

d) Fosfor põleb hapnikus pimestavalt valge leegiga, tekitades valget tahket suitsutaolist ainet — fosforhappe anhüdriidi:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Peale nende põleb hapnikus veel teisi aineid. Mitmesuguste ainete hapnikus põlemisel tekkivaid saadusi nimetatakse **hapenditeks** ehk **oksüüdideks**.

Ülaltoodust selgub, et hapnik on väga tugevate hapendavate omadustega. Ühinemisreaktsiooni hapnikuga nimetatakse hapendumiseks ehk oksüdeerumiseks. Hapniku põhiliseks keemiliseks omaduseks on tema järsult avalduv võime ühineda teiste ainetega, s. o. hapendada ehk oksüdeerida.

Hapendumisprotsessid teostuvad looduses mitte ainult kiire põlemise, s. o. tunduva soojushulga ja valguse eraldumise saatel, vaid ka aeglase põlemise näol. Aeglase hapendumise protsessid on hingamine, mädanemine, kõdunemine, metallide roostetumine.

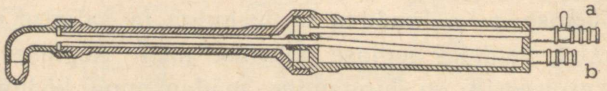
2) Hingamine on organismides toimuv aeglane hapendumine, millega käib kaasas soojuse eraldumine, mida vajatakse elava organismi keha temperatuuri alalhoidmiseks. Hapendumissaadustena eralduvad hingamisel CO_2 ja H_2O.

3) Mädanemine ja kõdunemine. Hapniku ja mikroobide mõjul toimuva loomade ja taimede jäänuste mädanemise ja kõdunemisega käib samuti kaasas hapendumine, s. o. mädanevate ja kõdunevate ainete ühinemine hapnikuga. Peale hapendumissaaduste eraldub nende protsesside puhul samuti soojus. Pinnases, sõnnikulavades, heinakuhilates, viljasalvedes jne. kuumenevad ained tihti nii tugevasti, et nad iseenesest põlema süttivad. Samuti süttivad seistes õlised kaltsud ja kivisüsi ladudes, mis seletub nende ainete hapendumisega.

4) Metallide roostetumine on samuti hapendumisprotsess, millel on tehnikas tohutu suur, kuigi negatiivne tähtsus. Roostetumise tõttu kaotab inimkond määratuid hulki metalle.

Hapniku tähtsus ja kasutamine. Hapnikul on suur tähtsus rea looduses ja tehnikas toimuvate hapendumisprotsesside, näiteks põlemise, roostetamise, hingamise ja kõdunemise puhul. Loomade ja taimede elu hapnikuta on kujuteldamatu.

Mõned tööstusharud kasutavad hapnikku suurtes hulkades kõrgete temperatuuride saamiseks. Tänapäeval on metallitööstuses eriti levinud hapniku kasutamine segus atsetüleeni või teiste põlevate gaasidega (vesiniku ja valgustusgaasiga) metallide autogeenkeevitamiseks ja leegiga lõikamiseks eriliste põletite abil (joon. 2). Atsetüleen-hapnikuleegi temperatuur küünib kuni 3000°, vesinik-hapniku segul aga ligi 2000°.



Joonis 2. Hapnik-vesinikleegi põleti.

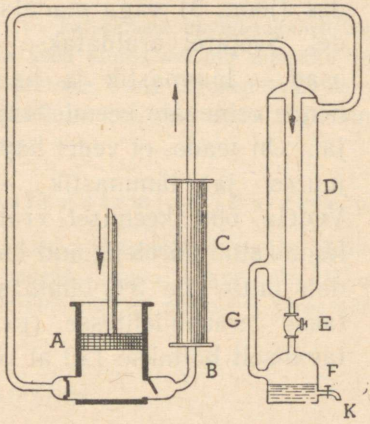
Vabrikuis kasutatakse laialdaselt autogeenkeevitust torude, terastalade, vaatide, balloonide jne. valmistamisel. Ka masinaid, mootoreid, hammasrattaid jne. parandatakse autogeenkeevituse abil.

Veeldatud hapnikku kasutatakse ka **oksülikviitide** valmistamiseks. Oksülikviitideks nimetatakse vedela hapnikuga läbiimmutatud tahma, korgi- ja puidujahu ning teisi süsinikku sisaldavaid aineid, mida kasutatakse lõhkeainetena. Nendest valmistatud padrunid süüdatakse sütikutega, mis pannakse plahvatama süütenööri või elektrivoolu abil. Oksülikviitide põlemine toimub peaaegu silmapilkselt, millega käib kaasas suure hulga gaaside ja soojuse eraldumine ajaühikus. Oksülikviite kasutatakse lõhkamistöödel hüdrojõujaamade ja raudteede ehitamisel, mäetööstuses jne., kuna nende käsitsemine on ohutu. Tänu hapniku odava saamisviisi avastamisele nõukogude õpetlase, akadeemik **P. L. Kapitsa** poolt väljatöötatud meetodil, kasutatakse tööstuses hapnikku peamiselt keemiliste protsesside intensiivistamiseks, näiteks väävel- ja lämmastikhappe tootmisel, kõrgahjuprotsessis jne.

Arstiteaduses praktiseeritakse hapniku sissehingamist ras-

kendatud hingamisel, vingu ja valgustusgaasi mürgituste puhul, uppunute elustamiseks, kopsuhaiguste puhul jne. Ning lõpuks omandab hapnik väga suurt tähtsust hingamisgaasina mitmesuguseis aparaatides, mida kasutavad lendurid, tuukrid, tuletõrjujad ja igasugused päästekomandod.

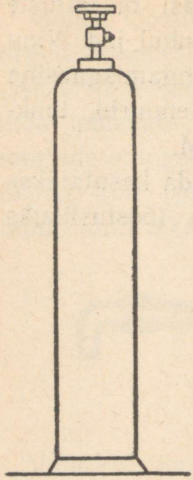
Hapniku saamine tehnikas. Kõik ained, mida kasutatakse hapniku saamiseks laboratooriumis, on tema tööstuslikuks



Joonis 3. Vedela õhu saamiseks kasutatava masina skeem.

Pumbas A kokkusurutud õhk (kuni 200 at) juhitakse toru B kaudu läbi jahutaja C vastuvoolu-aparaadi D sisetorusse, kust kokkusurutud ja jahutatud õhk jõuab paisumisventiili E kaudu anumasse F. Anumas F õhk paisub, seejuures tema rõhk väheneb umbes 20 at-ni, mille tagajärjel ta jahtub kuni —60°-ni. Jahtunud õhk voolab toru G kaudu vastuvooluaparaati D, jahutades seal sisetorus oleva kokkusurutud õhu temperatuuri veelgi, ja imetakse toru kaudu tagasi pumpa A, kus õhu ringkäik algab uuesti. See kestab senikaua, kuni õhk saavutab oma veeldumistemperatuuri. Veeldunud õhku asendab eriventiili kaudu pumpa juurdejuhitud värske õhk. Valmis vedelõhk lastakse kraani K kaudu välja.

tootmiseks kõlbmatud, kuna nende ainete tootmine on kallis. Hapniku massiliseks tootmiseks lähtutakse kergesti saadavaist ja odavaist looduslikest ainetest. Sellisteks looduslikeks



Joonis 4. Teraspudel hapniku hoidmiseks.

aineteks on õhk ja vesi. Tehniliseks otstarbeks saadakse võrdlemisi puhast hapnikku vee elektrolüüsil. Teise ainena saadakse selle juures veel vesinikku.

Tööstuslikus ulatuses saadakse hapnikku suurel hulgal vedelast õhust. Selleks veeldatakse õhk erilistes keerulistes aparaatides (joon. 3) väga madalail temperatuuridel. Seejärel eraldatakse õhu põhikoosteosad — lämmastik ja hapnik teineteisest nende erinevate keemistemperatuuride põhjal. On teada, et vedel hapnik keeb —183° juures ja lämmastik —195,8° juures. Vedela õhu keemisel eraldub esimesena lämmastik. Järelejäänud hapnik, mis sisaldab mitte üle 3% lämmastikku, mahutatakse teraspudelitesse (joon. 4), kus teda tavaliselt hoitakse 120 at rõhu all.

Laboratoorsed tööd.

1. töö. Hapniku saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, statiiv, piirituslamp, pirrud; $KClO_3$, MnO_2.

Töö teostamine.

1. Puistake kuiva katseklaasi umbes $^1/_2$ cm^3 bertolee soola (nii et ta vaevalt katab katseklaasi põhja). Kinnitage katseklaas kaldasendis statiivi klambrisse nii, et katseklaasi suue oleks teist veidi eemal. Soojendage teda algul ettevaatlikult, pärast veidi tugevamini.

2. Kui sool on sulanud ja eraldub gaas (vedel sool hakkab nagu keema), asetage soojendamist katkestamata katseklaasi hõõguv pird (tuleb vältida söe sattumist sulasse $KClO_3$). Pange tähele, mis toimub. Soojendage seni, kuni lõpeb gaasi eraldumine. Märkige üles bertolee soolaga toimunud muudatused. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Puistake puhtasse kuiva katseklaasi umbes ½ cm^3 bertolee soola. Kinnitage katseklaas statiivile. Sulatage bertolee sool võimalikult madalal temperatuuril. Eemaldanud piirituslambi, puistake katseklaasi veidi (eelnevalt valmispandud) pulbrilist mangaankahelishapendit (MnO_2) ja viige kiiresti katseklaasi hõõguv pird.

Pöörake tähelepanu reaktsiooni kiiruse erinevusele eelmise ja käesoleva katse juures. Kuidas mõjus reaktsiooni käigule MnO_2 lisandamine? Kas ei toimu hapniku eraldumine MnO_2 juuresolekul madalamal temperatuuril?

4. Puistake kuiva katseklaasi mangaankahelishapendit ja soojendage seda. Täheldage, kas selle juures eraldub hapnikku või mitte. Tehke järeldus MnO_2 mõjust bertolee soola lagunemiskäigule. Kuidas nimetatakse keemilise reaktsiooni kiirust muutvaid aineid nagu MnO_2? Kuidas nimetatakse selliseid nähtusi?

2. töö. Hapniku saamine ja ainete põlemine temas.

Ette valmistada: katseklaasid, statiiv, piirituslamp, seadis hapniku saamiseks, pirrud, pudelid hapniku kogumiseks, klaasplaadikesed, vannike veega, $KMnO_4$, pulbriline väävel, puidusüsi, terasvedru (terastraat), lubjavesi.

Töö teostamine.

1. Puistake kuiva katseklaasi kaaliumpermanganaati ($KMnO_4$) (umbes ¼ katseklaasi). Sulgege katseklaas korgiga, mida läbistab gaasijuhtetoru ja kinnitage katseklaas statiivile peaaegu horisontaalselt. Täitke pudel veega, katke selle suue klaasplaadikesega, pöörake ta kummuli, asetage ta veega täidetud vanni ja eemaldage plaadike vee all (pudel peab olema tervikuna veega täidetud).

2. Asetage gaasijuhtetoru ots veega täidetud vanni. Soojendage algul ettevaatlikult $KMnO_4$ sisaldavat katseklaasi, vedades leeki mitu korda piki katseklaasi. Edasi soojendage katseklaasi ainult sealt, kus asub $KMnO_4$. Pärast seda, kui algab gaasi mullikeste kiire eraldumine, viige gaasijuhtetoru ots veega täidetud pudeli suudme alla (vt. joonis tekstis). Kui pudel on hapnikuga täitunud, katke selle suue vee all klaasplaadiga, võtke pudel veest välja ja asetage ta lauale suudmega ülespoole, jättes suudme plaadiga kaetuna. Selliselt täitke hapnikuga ka teine ja kolmas pudel. Selle järel võtke soojendamist katkestamata gaasijuhtetoru veest välja ja alles siis eemaldage piirituslamp.

3. Veenduge hõõguva pirru abil hapniku olemasolus pudelites.

4. Kuumutage klaaspulga ots ja puudutage sellega pulbrilist väävlit. Süüdake klaaspulga külge jäänud väävel piirituslambileegis ja viige põlev väävel hapnikupudelisse, kattes pudeli seejärel jälle klaasplaadiga.

Jälgige väävli põlemist hapnikus ja võrrelge seda väävli põlemisega õhus. Tutvuge tekkinud gaasi lõhnaga. Kirjutage väävli põlemisreaktsiooni võrrand. Missugusesse ainete klassi kuulub saadud aine?

5. Kinnitage traadi külge tükike puidusütt, ajage see piirituslambileegis hõõguma ja asetage ta hapnikupudelisse. Katke pudel seejärel klaasplaadiga. Jälgige söe põlemist hapnikus ja võrrelge tema põlemisega õhus. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugusesse ainete klassi kuulub saadud aine? Valage sellesse pudelisse lubjavett. Seletage toimuvat. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

6. Valmistage terastraadist spiraal (näiteks peenikesest pillikeelest). Üks spiraali ots kinnitage pirru külge, teise spiraali otsa aga kinnitage tükike korki. Süüdake korgi tükike piirituslambil ja viige ta kiiresti hapnikupudelisse, mille põhja on valatud veidi vett (algul põleb kork, selle järel hakkab põlema terasvedru). Jälgige raua põlemist hapnikus. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Seletage, miks terasspiraal põleb hapnikus, õhus aga ei põle.

7. Võtke pudel hapnikuga ja teine pudel õhuga. Algul veenduge puhta hapniku olemasolus ühes pudelis ja õhu olemasolus teises hõõguva pirru abil. Seejärel valage hapnik õhupudelisse. Veenduge selles, et hapnik on õhust raskem.

3. töö. Hapniku saamine teistest ainetest.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, pirrud; HgO, KNO_3, Pb_3O_4.

Töö teostamine.

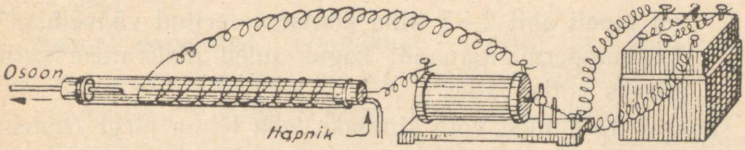
1. Võtke kuiv katseklaas ja puistake sinna veidi elavhõbehapendit (umbes tikupea suuruses koguses). Soojendage seda ja hõõguva pirru abil veenduge hapniku eraldumises. Jälgige elavhõbeda tilkade eraldumist katseklaasi külmale seinale. Kirjutage reaktsiooni võrrand. (Ärge puudutage elavhõbedat käega — on mürgine.)

2. Puistake kuiva katseklaasi veidi (1 cm^3) lämmastikhaput kaaliumi (KNO_3). Soojendage tugevasti. Tehke eralduv hapnik kindlaks.

3. Korraldage sama katse ka mennikuga (Pb_3O_4).

2. Osoon O_3.

Osooni saamine ja tekkimine. Igaüks, kes on seisnud töötavate elektrimasinate läheduses või kellel on olnud tegemist sädeinduktoriga, teab, et elektrisädemete läbimisel õhust tuntakse masinate läheduses iseloomulikku värskendavat lõhna, mis edaspidi muutub teravamaks. Selle nähtuse tundmaõppimisel selgus, et lõhna põhjuseks on õhu hapnikuga toimuvad muutused.



Joonis 5. Lihtne osonaator hapniku või õhu osoneerimiseks.

Muutunud õhu hapniku omaduste üksikasjalisem uurimine näitab, et tekkinud uus aine on hoopis uute omadustega. Saadud ainet nimetati **osooniks** (kreekakeelsest sõnast «lõhnav»).

Laboratoorselt saadakse osooni hapnikust elektri vaikse lahenduse toimel osonaatoriks nimetatud seadmes.

Laboratooriumis võib kasutada joonisel 5 kujutatud lihtsat osonaatorit.

Läbi avara klaastoru puhutakse pidev õhu- või hapnikuvool. Induktorist tulev vahelduvvool läbib klaastoru välispinna ümber mähitud traadi ja väljub toru sisemuses asuva varda kaudu; läbi toru seinte ja õhu toimub elektri vaikne lahendus, mida võib pimedas täheldada torus tekkiva violetse valguse tõttu. Osooni tekkimine tehakse kindlaks lõhna järgi.

Osooni tekkimine õhu hapnikust toimub järgmise võrrandi põhjal:

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

kusjuures kolmest ruumalast hapnikust saadakse kaks ruumala osooni.

Osooni võib saada ka teisel viisil ja nimelt kontsentreeritud väävelhappe toimel kaaliumpermanganaadisse ($KMnO_4$) või baariumülihapendisse.

Selleks asetatakse 2—3 kaaliumpermanganaadi kristallikest keeduklaasi ja lisatakse sinna klaastoru või pipeti abil 2—3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Kaaliumpermanganaadi kogus tuleb plahvatuse vältimiseks võtta väike.

Osooni eraldumist võib kindlaks teha lõhna järgi (nuusutada tuleb ettevaatlikult ja vältida väävelhappe pritsimist). Osooni olemasolu klaasis võib kindlaks määrata joodkaaliumi lahusega niisutatud filterpaberi tükikesega. Osoon reageerib joodkaaliumiga ja seejuures eralduv vaba jood värvib filterpaberi pruuniks.

Osooni ja joodkaaliumi vahelist reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:
a) osooni lagunemine:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$

b) O toime joodkaaliumisse:

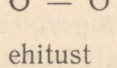
$$2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2$$

Looduses tekib osooni õhus vähesel määral äikese ajal. Suuremate veehulkade kiirel aurustumisel päikesekiirte toimel tekib õhus teatud hulk osooni, näiteks on väljas kuivatatud pesul osooni värskendav lõhn. Edasi tekib väikesel määral osooni vaiguste ainete hapendumisel, millega ongi seletatav osooni olemasolu okaspuumetsades ja okaspuumetsade värskendav lõhn.

Päikese ultraviolettkiirte toimel meie atmosfääri pealmises, pindmises kihis muundub hapnik osooniks. Osooni peamine mass on keskendatud 20 kuni 30 km kõrgusel ja moodustab seal nn. «osoonist ekraani». Kui oleks võimalik suruda kogu atmosfääris leiduvat osooni vastu maakera pinda (atmosfäärsel rõhumisel), siis moodustaks ta kõigest 2,5 kuni 3 mm kihi. Kuid vaatamata sellele on ta väga suure tähtsusega: osooni kihti ei suuda läbida lühilainelised ultraviolettkiired ja ta osutub seega ekraaniks, mis kaitseb maapealset elu nende päikeselt ohtralt saadetavate kiirte liiga tugeva toime eest.

Osooni omadused. Hapnikust erinevalt on osoon sinaka värvusega ja iseloomustava värskendava lõhnaga gaas. Ta on hapnikust 1,5 korda ja õhust 1,66 korda raskem; normaalseil tingimustel kaalub 1 liiter osooni 2,14 g. Temperatuuril —112° muutub osoon siniseks vedelikuks, mis kergesti plahvatab. Osooni lahustuvus vees on märksa suurem kui hapnikul: temperatuuril 0° lahustub 100 ruumalas vees 49 ruumala osooni.

Arvestades seda, et hapnik oma ühendeis on alati kahevalentne, võib osooni molekuli (O_3) ehitust struktuurselt kujutada järgmiselt:



ja hapniku molekuli (O_2) ehitust

$$O = O$$

Nagu osooni molekuli valemist näeme, on selles hapniku aatomite vahel ühekordne seos, mille tõttu osooni molekul on ebapüsivam kui hapniku molekul, kus aatomite vahel on kahekordne seos, mille tõttu ta on püsivam.

Hapnikuga võrreldes on osoonil palju suurem hapendamisvõime: ta purustab orgaanilisi aineid, surmab mikroobe, valastab (= pleegitab) värvaineid, hapendab paljusid metalle (hõbe, seatina). Valgustusgaas, tärpentiin ja fosfor süttivad osoonis iseenesest.

Osooni järsult avalduvad hapendavad omadused on seletatavad sellega, et osooni molekulid on juba harilikes tingimustes ebapüsivad ja lagunevad kergesti, kusjuures tekib aatomaarne hapnik järgmise võrrandi kohaselt:

$$O_3 = O_2 + O$$

Tekkimise momendil eralduval aatomaarsel hapnikul on eriti tugev hapendav toime, mis ongi hapendamisprotsesside põhjustajaks.

Kui näiteks portselantiiglis olevale 2—3 kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) kristallikesele valada 2—3 tilka kontsentreeritud väävelhapet, siis toimuva reaktsiooni tulemusena eraldub osoon. Võtame veidi reageerivat segu klaaspulgale ja puudutame sellega piiritusega niisutatud vatti. Puudutuse momendil hakkab piiritus põlema. Samal viisil süttivad ka bensiin ja bensool. Piirituse või bensooli süttimine toimub osooni tugevate oksüdeerivate omaduste tõttu.

Osoon on mürgine; tugevasti osoneeritud õhu sissehingamine põhjustab pööritust, peavalu, verejooksu ninast ja raskendab hingamist. Väga tugevates kontsentratsioonides võib osoon mõjuda ka surmavalt, põhjustades hingamisteede halvatust.

Osooni kasutamine. Osooni praktiline kasutamine põhineb tema hapendaval toimel. Teda kasutatakse desinfitseeriva ainena, näiteks joogivees esinevate haiguspisikute hävitamiseks ning kahjulike, haisvate ainete kõrvaldamiseks eluruumide, teatrite ja teiste ruumide õhust. Osoneeritud õhku

kasutatakse osaliselt kaevanduste ventileerimiseks. Võrdlemisi vähesel määral kasutatakse osooni vaha, suhkru, elevandiluu jne. valastamiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse allotroopiaks?
2. Missuguseil tingimustel tekib osoon?
3. Nimetage hapniku ja osooni iseloomustavaid omadusi.
4. Mispärast toimub põlemine hapnikus energilisemalt kui õhus?
5. Millega seletuvad oksülikviitide plahvatavad omadused?
6. Mis on katalüüs ja katalüsaator?
7. Kirjutage reaktsiooni võrrand hapniku saamiseks bertolee soolast ja arvutage, mitu grammi ja liitrit hapnikku võib saada 49 g bertolee soolast.
8. Väävel põletatakse kahes liitris hapnikus. Leidke: a) mitu grammi väävlit tuleb selleks võtta, b) mitu grammi kaalub saadud gaas.

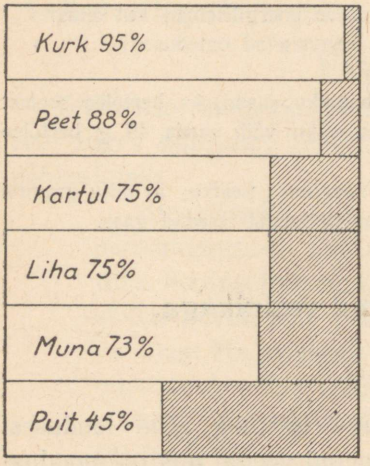
3. Hapniku ühendid vesinikuga.

Vesi H_2O.

Vesi looduses. Vesi on kõige levinum aine looduses. Umbes $^3/_4$ maakera pinnast on kaetud veega, mis on moodustanud suuri veekogusid — ookeane, meresid, järvi, jõgesid jne. Polaarmaade ja kõrgete mägede suured maa-alad on kaetud jää ja lumega. Atmosfääris leidub palju vett auruna, mis tihenedes moodustab pilvi, kust ta langeb maa peale tagasi lume, vihma, udu näol. Vett leidub ka maakoores, kus temaga on läbi imbunud pinnas ja mitmesugused kivimid, mille tõttu tekivad pinnase- ja põhjaveed. Need veed on jõeallikate ja lätete tekitajad.

Edasi on vesi inimese, loomade ja taimede keha tähtsaim kooste-osa. Loomad sisaldavad 60% kuni 80% ja rohelised taimed kuni 95% vett.

Kõigis aineis, isegi säärastes, mida peame kuivadeks, leidub vett. See vesi on mõnikord kergesti kõrvaldatav nõrgal soojendamisel, kusjuures ei toimu mingisuguseid keemilisi muudatusi. Niisugust vett nimetatakse hügroskoopiliseks. Hügroskoopiline vesi ei ole keemilises ühenduses ainega, milles ta esineb, vaid ta on lihtsalt tunginud selle pooridesse. Kõik lahtiselt õhus seisvad kehad sisaldavad hügroskoopilist vett. Mõnedel ainetel on eriti suur tung koguda endasse õhust niiskust, näiteks muutuvad mõningad soolad ja suhkur rõske ilma puhul niiskeks. Aineid, mis eriti tugevasti koguvad endasse hügroskoopilist vett, nimetatakse hügroskoopseteks, näiteks süsi.



Joonis 6. Vee sisaldus mitmesugustes ainetes.

Looduslik vesi ei või kunagi olla absoluutselt puhas, kuna ta puutub kokku mitmesuguste lahustuvate ainetega ja seetõttu on loomulik, et ta sisaldab neid aineid lahustunud olekus. Vesi on suuteline lahustama gaasilisi, vedelaid ja tahkeid aineid. Kõige vähem lisandeid sisaldab atmosfääriline vesi, kuid palju sisaldab neid põhjavesi ja merevesi.

Mõningad põhjaveed sisaldavad mitmesuguseid tervistavaid aineid ja seepärast nimetatakse neid tervistus- ehk mineraalveteks, näiteks narsan, essentuki, boržomi jt. Mineraalvett leidub meil laialdaselt Kaukaasias.

Paljud looduslikud veed on reostatud kahjulike lisanditega ja haigusi põhjustavate mikroobidega.

Vesi võib sisaldada lahustunud ja lahustumatuid lisandeid. Lahustumata tahkeist lisanditest võib vett puhastada eriliste filtrite abil. Mitmesuguseid mikroobe hävitatakse kloreerimisega, osoneerimisega, keetmisega ja teiste vahenditega. Lahustunud ained kõrvaldatakse veest *destilleerimise* teel erilistes aparaatides. Täiesti puhta vee saamiseks kasutatakse kullast või plaatinast aparaate.

Vee füüsilised omadused. Puhas vesi on värvuseta, läbipaistev, lõhnata ja maitseta vedelik.

Vee erikaal on kõige suurem +4° C temperatuuril; vesi külmub 0° ja keeb 100° temperatuuril Celsiuse järgi. Külmumisel suureneb vee ruumala: 92 ruumala vett annab 100 ruumala jääd. Vee külmumisel kinnises anumas paisumise tõttu tekib suur rõhumine, kuni 2200 at. Vee omadus külmumisel paisuda seletab ka vee purustavat toimet looduses. Sattunud kivimite pragudesse, paisub ta seal külmumisel ja põhjustab nende pidevat purunemist.

Vesi on halb soojusejuht, kuid tema soojusmahtuvus on väga suur, mistõttu ta osutub heaks soojuse akumulaatoriks.

Puhas vesi ei juhi peaaegu üldse elektrit, kuid mõningad lisandid tõstavad märgatavalt tema elektrijuhtivust.

Vesi lahustab hästi väga paljusid aineid. Vee suur osatähtsus looduses sõltub peamiselt tema heast lahustamisvõimest; tänu sellele uhub ta pidevalt pinnasest lahustuvaid aineid.

Vee keemilised omadused. Keemia algkursusest on meil teada, et vesi on liitaine.

Vee keemiline valem on H_2O ja tema struktuurvalem

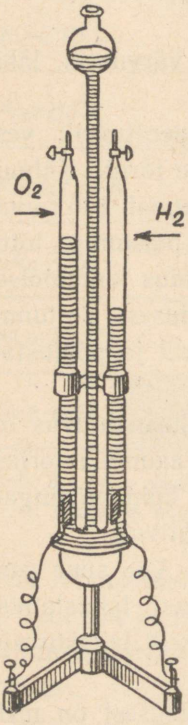
$$H-O-H$$

Toimetades vee lagundamist elektrivoolu abil võime veenduda, et vesi koosneb kahest elemendist — **vesinikust** ja **hapnikust.**

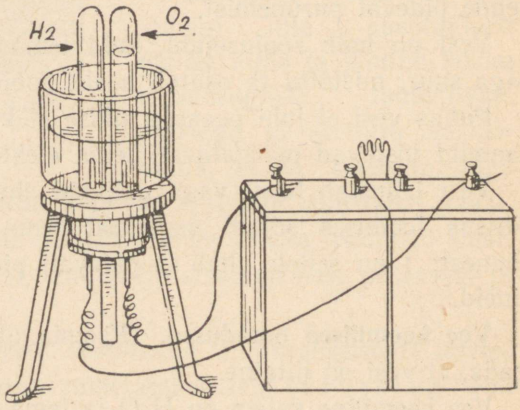
Vee lagundamist elektrivoolu abil toimetatakse joon. 7 ja 8 kujutatud seadisega.

Seadisesse (joon. 8) valatakse väävelhappega hapustatud vesi. Vooluallikaks on akumulaator, mille klemmid ühendatakse plaatinast, hõbedast või seatinast valmistatud elektroodidega. Elektri sisselülimisel kattuvad vees olevad elektroodid gaasimullikestega, mis neilt eraldudes kogunevad elektroodidele asetatud ja veega täidetud katseklaasidesse. Uurides saadud gaase leiame, et vee lagundamise tulemusena saime vesinikku ja hapnikku:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$



Joonis 7. Vee lagundamine elektrivoolu toimel Hoffmani aparaadis.



Joonis 8. Lihtne seadis vee lagundamiseks elektrivoolu toimel.

Vesinikku saadakse 2 ruumala ja hapnikku 1 ruumala. See on vee ruumalaline koostis (2 : 1). Vee kaaluline koostis on 1 kaaluosa vesinikku ja 8 kaaluosa hapnikku.

Meenutame vee lagundamist metallide toimel, näiteks naatriumi, kaaliumi ja kaltsiumi toimel:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \uparrow$$

Metallid magneesium, alumiinium, raud lagundavad veeauru kõrgel temperatuuril:

$$Mg + H_2O = MgO + H_2 \uparrow$$
$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$$

Metallide toimel veesse eraldub vesinik gaasina, kuna hapnik ühinedes metalliga moodustab hapendi.

Et vesi on liitaine, seda tõestab tema süntees elementidest. Vesiniku hapnikus põlemisel tekib vesi:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Vee iseloomustava keemilise omadusena tuleb märkida, et tema molekulid lagunevad vesinikuks ja hapnikuks alles temperatuuril üle 1000°:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

Mida kõrgem on temperatuur, seda suuremal määral laguneb vesi kooste-elementideks. Seega veendusime vee analüüsi ja sünteesi abil, et vesi on elementide vesiniku ja hapniku ühend.

Vesinikülihapend H_2O_2.

Hapnik moodustab vesinikuga peale vee veel teise ühendi — vesinikülihapendi, mis erineb tugevasti veest.

Vesinikülihapend on värvuseta, terava maitsega siirupitaoline vedelik (erikaal 1,46).

Seguneb veega igasuguses vahekorras (30% H_2O_2 lahust nimetatakse perhüdrooliks).

Vesinikülihapendi uurimisel selgub, et ta koosneb nagu vesigi ainult vesinikust ja hapnikust. Kuid erinevalt veest sisaldab tema 1 kaaluosa vesiniku kohta mitte 8, vaid 16 kaaluosa hapnikku, s. o. 1 aatomi vesiniku kohta tuleb 1 aatom hapnikku. Kuna vesinikülihapendi molekulkaal on 34, siis avaldub tema molekul valemiga H_2O_2. Tema struktuurvalem on H—O—O—H.

Pisihulkades leidub vesinikülihapendit vihmavees.

Tehnikas saadakse vesinikülihapendit väävelhappe toimel baariumülihapendisse BaO_2 või teiste metallide ülihapenditesse:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2O_2$$

Vesinikülihapend on ebapüsiv aine; harilikul temperatuuril laguneb ta pidevalt veeks ja atomaarseks hapnikuks:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Vesinikülihapendi lagunemine toimub kiiremini soojendamisel ja valguse käes. Eriti kiiresti laguneb ta kokku puutudes pulbritaolise plaatina või hõbeda või teiste katalüsaatorina toimivate ainetega.

Vesinikülihapendit kasutatakse tugeva hapendajana, kuna ta annab kergesti ära hapnikku. Vesinikülihapend mõjub tugevasti sööbivalt nahale ja loomsetele kiududele.

Vesinikülihapendit kasutatakse 3% vesilahusena arstiteaduses mädanevate haavade desinfitseerimiseks tema hapendavate omaduste tõttu.

Tehnikas kasutatakse vesinikülihapendit kangaste, siidi, sulgede, juuste jne. pleegitamiseks.

Küsimusi.

1. Nimetage vee lagundamise viise.
2. Loetlege vesinikülihapendi omadusi.
3. Milleks kasutatakse vesinikülihapendit?

Laboratoorsed tööd.

1. töö. Hügroskoopilise vee eraldumine.

Ette valmistada: katseklaasid, klaastoru, piirituslamp, liiv, vesi, pirrud, tükk puuvillriiet.

Töö teostamine.

Asetage horisontaalselt hoitavasse katseklaasi (võib olla põhjata katseklaas) või klaastorru üks järgmistest ainetest: liiv, vatt, tükk valget riiet või pirdu. Nihutage võetud aine klaaspulgaga keset katseklaasi ja soojendage kergelt (et aine ei söestuks), hoides seda edasi horisontaalselt. Täheldage veepiisakeste kogunemist katseklaasi seintel (katseklaas «higistab»).

Andke selle nähtuse seletus. Kas toimub siinjuures mõni keemiline reaktsioon?

2. töö. Vee lagundamine metallide toimel.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, pirrud, metalliline Na, Ca ja Mg (pulbris), sinise ja punase lakmuse lahused (või lakmuspaber).

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi kuni pooleni vett ja kinnitage statiivile. Visake vette umbes tikupea suurune tükike naatriumi. Lähendage põlev pird katseklaasi suudmele. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand.
2. Pärast naatriumi lõplikku reageerimist määrake kindlaks vee reaktsioon. Missugune aine tekkis?
3. Veega katseklaasi asetage kaltsiumi laast. Katke katseklaas teise katseklaasiga ja oodake, kuni kogu kaltsium on ära reageerinud. Selle järel süüdake kiiresti ülemise katseklaasi gaas. Mis toimub? Määrake lakmuse abil kindlaks vee reaktsioon. Kirjutage reaktsiooni võrrand.
4. Ajage katseklaasis vesi keema. Puistake keeva vette veidi pulbrilist magneesiumi. Jälgige gaasi eraldumist. Koguge eralduv gaas teise, esimesele kummuli asetatud katseklaasi. Reaktsiooni lõppemisel katke pöidlaga ülemise katseklaasi suue, viige ta piirituslambi leegi juurde ja süüdake. Mis toimub? Määrake lakmuse abil kindlaks lahuse reaktsioon. Kirjutage reaktsiooni võrrand.
5. Tehke teostatud katsetest üldine järeldus. Missugused ained tekivad nimetatud metallide toimel veesse? Missuguste ühendite klassi kuuluvad saadud ained?

3. töö. Vesinikülihapendi omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, pirrud, lehter, filter, mangaankahelishapend, indigo lahus, sooda lahus, 3%-line vesinikülihapendi lahus, lakmuspaber.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi veidi vesinikülihapendi lahust ja soojendage kergelt. Jälgige gaasimullide eraldumist. Uurige selle gaasi mõju hõõguva pirruga. Mis toimub? Missugune gaas tekkis? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Valage katseklaasi uus kogus vesinikülihapendit, puistake sinna veidi mangaankahelishapendit ja uurige tekkivat gaasi hõõguva pirruga. Mis toimub? Kui püsiv ühend on vesinikülihapend? Reaktsiooni lõppemisel filtreerige vedelik ja mangaankahelishapend kandke klaaspulgaga puhtasse katseklaasi. Lisage sellesse mõned tilgad vesinikülihapendit. Jälgige vesinikülihapendi lagundamist sama mangaankahelishapendi poolt. Veenduge mangaankahelishapendi täielikus muutumatuses ja tema katalüütilises mõjus.

3. Valage katseklaasi veidi indigo lahjendatud lahust, lisandage mõni tilk vesinikülihapendit ja soojendage. Mis toimub? Tehke järeldus tähelda-tust ja andke toimuva nähtuse seletus.

4. Võtke väike salguke tumedaid juukseid, peske neid lahjendatud soodalahusega rasva eemaldamiseks, asetage nad pärast seda väiksesse keeduklaasi ja valage sinna veidi vesinikülihapendi lahust. Jälgige juuste värvuse muutumist. Andke toimuva nähtuse seletus.

Niisutage sinine lakmuspaber vesinikülihapendiga. Jälgige lakmuse värvuse muutumist. Missugusesse ühendite klassi võib liigitada vesinikülihapendit?

C. VÄÄVEL.

1. Väävel — *Sulfur.*

Keemiline sümbol S; aatomkaal 32,07.
Asub Mendelejevi tabelis VI rühma III reas.
Väävel oli tuntud juba vanal ajal.

Väävel looduses. Väävel on tähtsamaid mittemetalle. Väävel on looduses võrdlemisi levinud element ja teda leidub

maakeral nii puhtal kujul kui ka ühendites. Puhast väävlit leidub paljudes kohtades lademetena, kuid tootmiseks kõlblikke väävlilademe id leidub võrdlemisi vähe.

Oma päritolult jaguneb vaba väävel mitmeks sordiks:

a) Vulkaaniline väävel. Tegevuses olevate vulkaanide kraatritest purskub igasuguseid aineid. Kraatritest purskub ka rohkesti auru ja mitmesuguseid gaase. Väljaheidetud gaaside hulgas esineb ka väävelvesinik (H_2S) ja väävlishapend (SO_2). Vulkaani tegevuse ajal väävelvesinik ühineb väävlishapendiga ja selle keemilise reaktsiooni tulemusena saadakse vaba väävel:



Joonis 9. Väävelbakter (sulfobakter).

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

Vulkaanilist väävlit leidub meil Kesk-Aasias, Kaukaasias, Kamtšatkas, Kesk-Volga rajoonis jm. Rikkalikke väävli leiukohti on ka USA-s, Itaalias (Sitsiilia saarel) ja teistes maades.

b) Sadestunud väävel. Meredes ja soolajärvedes toimub kipsi sadestumine ning loomse ja taimse päritoluga orgaaniliste ainete lagunemine. Nende ainete vahel toimuvad keerulised keemilised reaktsioonid, millede tagajärjel tekib väävelvesinik (H_2S). Väävelvesiniku tekkimisega vees luuakse soodsad tingimused eriliste bakterite (väävelbakterite ehk sulfobakterite) elutsemiseks, mis käärimis- ja keemiliste protsesside tingimustes neelates väävelvesinikku arenevad ja paljunevad hiigelhulkades (joon. 9).

Need bakterid hapendavad soolases vees sisaldavat väävel-

vesinikku. Sel puhul toimub väävelvesinikust vaba väävli eraldumine, mida bakterid koguvad terakestena endi kehadesse varuks. Surres sadestuvad bakterid väävliveekogude põhja, kus moodustuvad väävlisetted. Kuid on võimalik, et väävli tekkimist põhjustavad mitte ainult bakterid. Väävli tekkimisest võib osa võtta ka vees lahustunud hapnik, hapendades väävelvesinikku kuni vaba väävlini:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S \downarrow$$

Seega toimub järvede ja merede põhjas vaba väävli sadestumine setete näol, mis kaasaegse teaduse poolt on tõestatud. Tänapäeval toimub väävelvesiniku ja väävli tekkimine Musta mere veekihtides 100 m sügavuselt alates põhja suunas.

Peale vaba väävli leidub looduses veel rida väävli ühendeid metallidega, näiteks: püriit (FeS_2), vaserähk ($CuFeS_2$), seatinahelk (PbS), tsinkhelk (ZnS), kinnaver (HgS), vaskhelk (Cu_2S) jt.

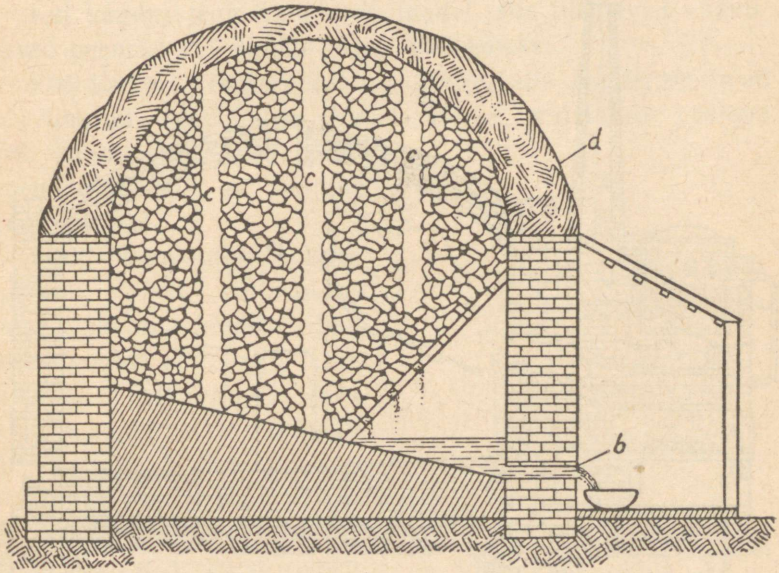
Samuti esineb väävel ka väävelhappe soolades, moodustades järgmisi tähtsaid mineraale: kips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), raskepagu ($BaSO_4$), glaubrisool ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), kibesool ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) jt.

Edasi kuulub väävel ka taimsetes ja loomsetes organismides leiduvate valkude ning kivisöe koostisse, vähesel määral leidub väävlit ka naftas jne.

Väävli saamine. Väävli leiukohtades esinevate väävlikihtide paksus kõigub mõne meetri ja kümnete meetrite vahel. Need kihid asetsevad väga erinevais sügavustes, mõned asuvad maapinna läheduses, teised 200—300 m sügavuses. Neis kihtides sisaldab vaba väävel veel mitmesuguseid lisandeid, nagu liiva, savi, kivisoola jt. aineid. Lademete väävlisisaldus kõigub 8 kuni 80% vahel. On lademeid, mis sisaldavad väävlit alla 8%, kuid selliseid lademeid ei kaevandata.

Väävli tootmine lademeist toimub mitmel viisil. Ühes

tehnika arenguga on täiustatud ka väävli tootmisviise. Veel hiljuti kasutati täiuslikumate väävli tootmisviiside kõrval algelisi, iidseid tootmisviise. Väävli puhastamine lisanditest teostub kahel viisil. Esimene viis põhineb väävli omadusel sulada temperatuuril üle 120°, teine väävli omadusel destilleeruda tugeval soojendamisel. Väävliaurude jahutamisel saadakse väävlit peene pulbrina (väävliõiena).

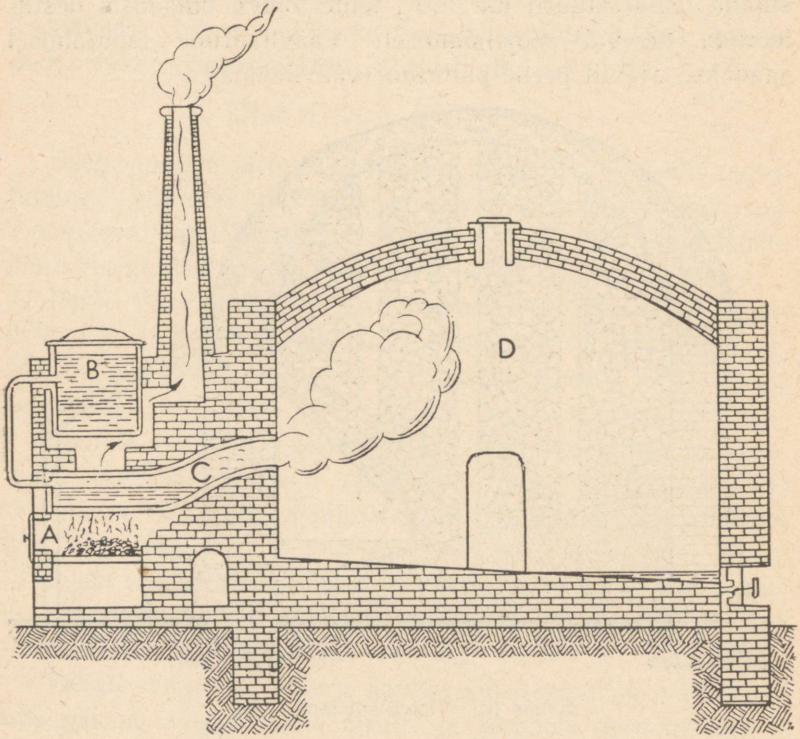


Joonis 10. Väävli sulatamise ahi.

Väävli saamine teda sisaldavaist kivimitest toimub sulatamise teel erilistes ahjudes. Üks selliseid ahje on kujutatud joon. 10.

Ahi kujutab endast kiviehitist, mis koosneb ainult seintest ja kaldpõrandast. Ahi täidetakse väävlit sisaldavate kivimitega ja kaetakse pealt mõne mittepõleva ainega — savi, liiva või kipsiga d. Täidise keskele jäetakse õhukanalid c. Siis

süüdatakse kivim. Umbes 40% väävlist põleb ära. Ülejäänud osa sulab ja valgub vaheseinas olevate aukude kaudu kaldpõrandat mööda vastuvõtjasse, kus ta kogutakse anumas b. Anumas jahtudes tekib kangväävel. Sel tootmisviisil põleb



Joonis 11. Ahi väävli destilleerimiseks ja puhastamiseks.

ära väga palju väävlit, mis eraldub väävlishapendina õhku ja seega mürgitab inimesi ja hävitab taimestikku. Seda barbaarset tootmisviisi kasutatakse veel praegu Itaalias, kus kapitalistidest ettevõtjad pole huvitatud ei väävli ratsionaalsest tootmisest ega tööliste tervisest.

Väljasulatamisel saadud kangväävel puhastatakse destilleerimise või sublimeerimise teel. Joon. 11 on skemaatiliselt kujutatud väävli puhastamise ja destilleerimise ahi.

Katlas B sulab väävel koldest A väljuvate kuumade gaaside mõjul; rasked lisandid sadestuvad katla põhja, vedel väävel valgub aga allpool asetsevasse retorti C. Retordist satuvad väävliaurud kivikambrisse D.

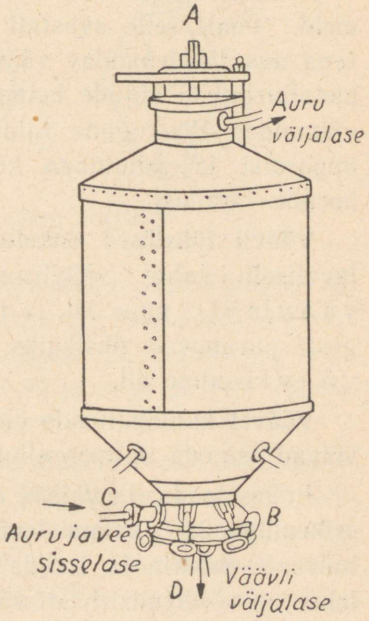
Kui kambri temperatuur on madal, siis tihenevad väävliaurud peeneks väävlipulbriks — **väävliõieks.**

Kui kambri temperatuur on kõrge, siis kondenseeruvad väävliaurud vedelikuks. Vedel väävel valatakse vastava kaudu niiskeisse puitvormidesse, kus ta hangub **kangväävliks.**

Meil Nõukogude Liidus toimub väävli väljasulatamine väävlimaakidest eriliste autoklaavide abil palju täiuslikumal viisil. Neid autoklaave konstrueeris nõukogude õpetlane Volkov õpetlase Patkanovi uurimuste põhjal.

Autoklaav (joon. 12) kujutab endast terasest retorti, millel on ülal toiteluuk A ja all tühjendusluuk B. Toru C kaudu suubub vesi ja aur, kuna sulanud väävel lastakse toru D kaudu välja.

Retorti paigutatakse mitu tonni väävlimaaki, niisutatakse veega ja juhitakse retorti katlast tulev aur rõhuga



Joonis 12. Autoklaav väävli väljasulatamiseks liivasest väävlimaagist.

6 at. Autoklaavi temperatuur tõstetakse kuni 140°. Tunnise soojendamise järel on väävel täiesti välja sulanud. Peale 20 minutist seismist lastakse väävel välja ja retort täidetakse uuesti väävlimaagiga. See tootmisviis on väga ökonoomne ja kahjutu teenindavale personaalile.

Kuni Oktoobrirevolutsioonini veeti väävlit välismaalt sisse, sest tsaariaegsel Venemaal ei toodetud peaaegu üldse kodumaist väävlit. Bolševike partei ja Nõukogude valitsus tegid õpetlastele ülesandeks leida väävlit ja arendada tema tootmist sel määral, et ta suudaks täiesti katta rahvamajanduse vajadusi.

Viimaseil aastail avastati NSV Liidus suuri väävlilademeid. Peale selle avastati nõukogude õpetlaste töö tulemusena uus tähelepandav väävli saamisviis väävlit sisaldavate metallurgiliste ahjude heitegaasidest (SO_2, H_2S). Kõik see võimaldas Nõukogude Liidul vabaneda välismaisest väävli impordist ja rahuldada kõiki meie tööstuse mitmekesiste harude vajadusi.

Väävli füüsilised omadused. Igapäevases elus kohtame tavaliselt kahte väävlisorti: esimest kollase pulbrina väävliõie nime all, ja teist kangideks valatuna, mis kergesti purunevad üksikuiks tükkideks, tükk- ehk kangväävli nime all.

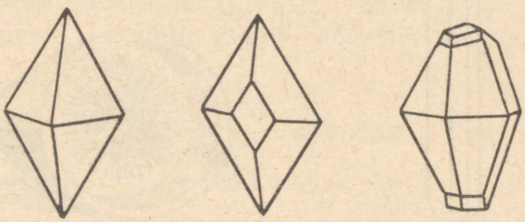
Väävel kuulub nende elementide hulka, mis puhtal kujul võivad esineda mitmes allotroopses teisendis.

Puhas looduslik väävel on kollane tahke kristalliline aine erikaaluga 2,07, sulamistemperatuuriga 112,8°. Väävel juhib halvasti elektrit ja soojust. Väävel ei lahustu vees, kuid lahustub võrdlemisi hästi väävelsüsinikus. Peale selle lahustub väävel vähesel määral bensoolis, toluoolis, bensiinis, petrooleumis, piirituses, eetris, kloroformis ja teistes vedelikkudes.

Selliste lahuste aurustumisel eraldub väävel kollaste läbipaistvate kristallide näol, mis kuuluvad rombilisse süsteemi (joon. 13). Nii saadud väävli teisendit nimetatakse rombiliseks väävliks.

Rombiline väävel on harilikul temperatuuril püsiv, seetõttu on selline väävli teisend ka looduses kõige levinum. Müügil olev kangväävel on samuti rombiline, kuid teda moodustavad kristallid on väga väikesed.

Sulatame tiiglis väävlit ja laseme tal aeglaselt jahtuda. Kui osa väävlist on tardunud, valame ülejäänud vedela väävli ära. Selliselt toimides leiame, et anuma seinad on seestpoolt



Joonis 13. Rombilise väävli kristallid.

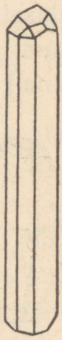
kaetud pikkade, nõelataoliste läbipaistvate kristallidega. Nii saadud väävli teisendit nimetatakse prismaatiliseks ehk monokliinseks väävliks (joon. 14 ja 15).

Monokliinse väävli erikaal on 1,96 ja ta sulab 119° juures. Kuid ta on püsiv ainult temperatuuril üle 96°.

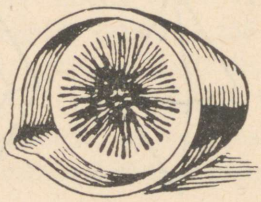
On huvitav märkida, et temperatuuridel alla 96° monokliinne väävel muutub rombiliseks väävliks ja, vastupidi, temperatuuril üle 96° rombiline väävel muutub monokliinseks. Temperatuur 96° on käesoleval juhul ülemineku-punktiks. Sellisel muundumisel säilitavad väävli kristallid oma välist prismaatilist kuju, kuid koosnevad rombilise väävli pisimatest kristallidest, milledeks nad ka lagunevad prismaatilise väävli põrutusel.

Väga huvitavad on väävliga toimuvad muutused selle aeglasel soojendamisel kuni keemiseni.

Väävel sulab 112,8° temperatuuril, muutudes kollaseks kergestiliikuvaks vedelikuks. Edasisel soojendamisel kuni 160° ta pakseneb ja tumeneb, muutudes värvuselt pruunikas-punaseks. Edasisel soojendamisel täheldame 250° temperatuuril, et ta on aegamööda muutunud niivõrd sitkeks ja paksuks, et ta ei



Joonis 14. Prismaatilise väävli kristall.



Joonis 15. Prismaatilise väävli kristallid.

voola enam anumast välja selle kummulipööramisel. Temperatuuril üle 300° muutub väävel uuesti vedelaks ja kergestiliikuvaks, jäädes värvuselt aga samasuguseks tumedaks. Ning lõpuks 444,5° temperatuuril hakkab väävel keema, moodustades oranž-kollaseid aurusid. Jahutamisel toimuvad väävliga samad muutused, kuid vastupidises järjekorras.

Peale kristalliliste teisendite (rombiline ja monokliinne) tuntakse väävlit ka amorfsel kujul.

Kui valada peaaegu keemiseni soojendatud väävlit peenikese joana külma vette, siis muutub ta pehmeks, kummitaoliseks pruuniks massiks, mida on võimalik tõmmata niitideks.

Seda väävli teisendit nimetatakse plastiliseks väävliks (joon. 16).

Plastiline väävel on kristallilise ja amorfse väävli segu ega lahustu väävelsüsinikus.

Harilikul temperatuuril muutub plastiline väävel teatud aja pärast kollaseks ja rabedaks rombiliseks väävliks.

Peale rombilise, monokliinse ja plastilise väävli tuntakse veel teisi väävli teisendeid. Kõik need teisendid on ebapüsivad ja muutuvad enam-vähem kiirelt rombiliseks väävliks, seetõttu esineb looduslik väävel rombilises teisendis.



Joonis 16.
Plastiline väävel.

Laboratoorne töö.

Väävli füüsiliste omaduste tundmaõppimine.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, keeduklaas, klaaspulk, hoideklamber, väävlitükid.

Töö teostamine.

1. Puistake katseklaasi kuni 1/4 selle kõrguseni väävlitükikesi. Soojendage väga ettevaatlikult, kogu aeg loksutades, kuni tekib kergestiliikuv kollase värvusega vedelik. Katse esimese osa õnnestumine oleneb sellest, et väävlit ei kuumutataks üle. Jätkake väävli soojendamist ja täheldage temaga toimuvaid muudatusi. Väävel peab muutuma nii sitkeks, et ta ei voola katseklaasist välja selle kummulikeeramisel. Soojendage edasi, kuni väävel hakkab keema. Pöörake tähelepanu kollasele väävlikihile katseklaasi külmadel seintel. Jälgige sublimatsiooni nähtust. Lõpetage soojendamine ja jälgige väävli konsistentsi muutumist jahtumisel. Pange tähele kõigi nende nähtuste, mis leidsid aset väävli soojendamisel, kordumist vastupidises järjekorras.

2. Ajage katseklaasis asuv väävel keema ja valage ta klaasis olevasse vette (valada tuleb peenikese joana käe ringliigutusega). Võtke tardunud väävel veest välja ja tutvuge saadud plastilise väävli omadus-

tega. Säilitage see plastiline väävel kuni järgmise keemiatunnini. Jälgige plastilise väävli värvuse ja plastilisuse muutumist.

3. Pistke samasse katseklaasi uuesti väävlitükikesi ja sulatage nad ettevaatlikult. Valage läbipaistev kollane vedelik vette. Võtke väävel veest välja ja tutvuge saadud rombilise väävli omadustega.

4. Keerake mitmest paberikihist koosnev kooniline tuub ja siduge selle tipp nööriga kinni. Seejärel sulatage pool katseklaasi väävlit ja valage sellesse tuubi. Niipea kui vedel väävel kattub pealt kõva koorukesega, torgake tekkinud kooruke klaaspulgaga läbi ja valage vedel väävel läbi saadud ava vette. Lammutage tuub ja vaadelge tekkinud monokliinse väävli kristalle.

5. Kirjutage üles vaatluse tulemused.

Väävli keemilised omadused. Harilikel tingimustel on nii rombilisel kui ka monokliinsel väävlil üks ja sama molekulivalem — S_8, kuid rombilise väävli kristallides asetsevad molekulid S_8 teisiti kui monokliinses, millest ongi tingitud mõlemate teisendite omaduste erinevused. Sellist sageli esinevat allotroopia liiki tuntakse polümorfismi nimetuse all.

Polümorfismiks nimetatakse mõnede liht- ja liitainete omadust esineda enam kui ühes kristallograafilises eri kujus.

Temperatuuri tõusul muutub väävli molekuli koostis, näiteks madalate temperatuuride puhul on väävli molekuli koostis avaldatav valemiga S_8, temperatuuril 500°—700° valemiga — S_6 ja temperatuuri vahemikus 850°—1800° valemiga — S_2. Temperatuuridel üle 2000° lagunevad väävli molekulid aatomiteks, järelikult sõltub väävli molekuli koostis temperatuurist ja seda muundumist võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$S_8 \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_4 \longrightarrow S_2 \longrightarrow S$$

Keemiliste omaduste poolest on väävel tüüpiline mittemetall. Väävel ühineb energiliselt peaaegu kõikide elementidega.

a) Väävli ühinemine vesinikuga.

Vesinikuga ühineb väävel otseselt kõrgel temperatuuril, andes gaasilist väävelvesinikku:

$$H_2 + S = H_2S$$

Näiteks, kui paigutada katseklaasi veidi väävlit ja soojendada teda keemiseni ning pärast seda juhtida sinna klaastoru abil vesinikku, siis viimane ühineb väävli aurudega ja katseklaasist eraldub mädamuna lõhnaga gaas — väävelvesinik (H_2S).

b) Väävli ühinemine hapnikuga.

Hapnikuga ühineb väävel põlemisel, andes väävli hapendid, peamiselt väävlishapendit ja tähtsusetul hulgal väävelhapendit:

$$S + O_2 = SO_2$$
$$2S + 3O_2 = 2SO_3$$

c) Väävli ühinemine metallidega.

Kõik metallid, välja arvatud kuld, võivad väävliga ühineda otseselt. Väävli ühinemisel metallidega saadakse väävelmetalle ehk sulfiide.

Leelismetallid ühinevad väävliga soojendamisel plahvatusega, andes sulfiide, näiteks:

$$2Na + S = Na_2S$$

Teised metallid reageerivad väävliga nõrgal soojendamisel pulbritaolises olekus järsult süttides, näiteks tsink, alumiinium jt.

$$Fe + S = FeS \text{ (raudsulfiid)}$$
$$Zn + S = ZnS \text{ (tsinksulfiid)}$$
$$2Al + 3S = Al_2S_3 \text{ (alumiiniumsulfiid)}$$

Ülejäänud metallid reageerivad väävliga enam-vähem kergesti.

Näiteks, kui hõõruda uhmris väävli pulbrit elavhõbedaga, siis tekib must pulber — HgS. Reaktsiooni võrrand:

$$Hg + S = HgS \text{ (elavhõbesulfiid)}$$

Plaatina ühineb väävliga soojendamisel ainult peenikese pulbri kujul. Kuld ning lehe- ja traadikujuline plaatina ei muutu sulatatud väävlis.

Peale selle ühineb väävel kõrgel temperatuuril ka mittemetallidega — fosforiga, süsinikuga, klooriga jt.

Väävli valents ühendites metallidega ($\overset{II}{Na_2}S$, $\overset{II}{Zn}S$, $\overset{II}{Al_2}\overset{IV}{S_3}$) ja vesinikuga ($H_2S$) on 2, kuid ühendites hapnikuga ($\overset{IV}{SO_2}$, $\overset{VI}{SO_3}$) on ta muutlik, s. o. 4 ja 6.

Laboratoorne töö.

Väävli keemilised omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, raudplaat, uhmer, pirrud, väävel, raua pulber, tsingi pulber, alumiiniumi pulber, vasktraat (elektrijuhe) või õhuke vaskplekk.

Töö teostamine.

1. Kaaluge 3,5 g raua pulbrit ja 2 g väävlit. Segage pulbrid hoolega uhmris. Puistake segu raudplaadile ja soojendage algul aeglaselt, hiljem tugevasti kuni reaktsiooni tekkimiseni. Niipea kui reaktsioon on alanud (segu hakkab hõõguma), eemaldage põleti. Jälgige raua ja väävli ühinemise protsessi. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Saadud väävelraud säilitage teiste katsete jaoks.

2. Segage hoolega 1 g väävlit ja 2 g tsingi pulbrit. Puistake segu raudplaadile, soojendage ja süüdake segu pika pirruga. Jälgige segu süttimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Segage hoolega 3 g alumiiniumi pulbrit ja 2,4 g väävliõit. Puistake segu raudplaadile. Soojendage ja süüdake segu pika pirruga. Jälgige segu süttimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Soojendage väävlit avaras katseklaasis kuni keemiseni. Asetage

keeva väävli aurudesse vasktraat. Jälgige vasktraadi süttimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

5. Teostatud katsete põhjal tehke järeldus väävli keemilise aktiivsuse kohta. Missugustel tingimustel ja kuidas reageerib väävel metallidega? Kas väävel reageerib eeltoodud metallidega ühesuguse intensiivsusega?

Väävli kasutamine. Väävel leiab väga mitmekesist kasutamist.

Esmalt vaatleme väävliõie tähtsust. Väävliõiega päästetakse tervete piirkondade viinamarjaistandused hävingust. Viinapuulehtedel elutsevad mikroskoopilised seened — viinamarja-ebajahukaste — põhjustavad lehtede kuivamist. Sellisest haigest lehest nakatuvad terved lehed, mille tagajärjel hävineb viinapuuväät. Nakatatud viinapuuväädist kandub haigus edasi tervetele ja võrdlemisi lühikese aja jooksul hävivad terved viinamarjaistandused.

Heaks ja odavaks tõrjevahendiks selle parasiidi vastu on väävliõis, mis mõjudes surmavalt parasiidile on täiesti kahjutu viinapuule.

Eriliste tolmutite abil tolmutatakse viinapuuväädid väävliõiega, mille järel hävineb parasiit. Samal viisil kaitstakse ka humalat ja kartulipõlde.

Väävel on asendamatuks aineks kummitööstuses. Kõik kummitooted valmistatakse kautšukist. Kautšukit saadakse taimede mahlast või kunstlikult. Külma käes muutub kautšuk kõvaks ja rabedaks, kuid kõrgemal temperatuuril kleepuvaks. Et kautšukit muuta elastseks massiks, tuleb teda vulkaniseerida, s. t. mõjutada väävliga. Saadud elastset massi (kummi) kasutatakse kummitoodete valmistamiseks, näiteks autokummid, kalossid, voolikud, pallid jne. Lisades kautšukile suuremal määral väävlit, saadakse kõva sarvetaolist massi, mida nimetatakse eboniidiks. Eboniidist valmistatakse mitmesuguseid tooteid — lüliteid, kamme ja palju muud.

Edasi kasutatakse väävlit suurtes hulkades veel tule-

TRÜ Raamatukogu

tikkude, musta püssirohu, ultramariini (sinine värvaine), ilutulestiku jne. valmistamiseks. Arstiteaduses kasutatakse väävlit ravimina nahahaiguste puhul. Teda kasutatakse ka keemilise ründeaine — ipriidi valmistamisel. Peale selle kasutatakse väävlit laialdaselt sõjatööstuses lõhkeainete valmistamiseks.

Küsimusi ja harjutusi.

1. Missuguseid allotroopseid teisendeid moodustab väävel ja kuidas neid saadakse?
2. Missugune väävli teisend on kõige püsivam harilikes tingimustes?
3. Mitmevalentne on väävel ühendites metallidega, vesinikuga, hapnikuga?
4. Iseloomustage väävli reageerimist metallidega ja mittemetallidega.
5. Loetlege tähtsamad vaba väävli ja väävli ühendite leiukohad.
6. Nimetage tähtsamad väävli kasutamiskohad.
7. Avaldage püriidi, tsinkhelgi, kinnaveri ja vaseräha väävlisisaldus protsentides.
8. Leidke, mitu grammi väävlit tuleb võtta ühe grammi metalli kohta a) magneesiumsulfiidi, b) alumiiniumsulfiidi saamiseks.

2. Väävelvesinik H_2S.

Väävelvesiniku leidumine. Väävelvesinikku leidub looduses vulkaanilistes gaasides ja mineraalallikate vetes, näiteks Kaukaasias Pjatigorskis ja Matsestas, Staraja Russas ja teistes kohtades. Väävelvesinikuallikate vett kasutatakse haiguste (eriti nahahaiguste) ravimisel.

Väävelvesinik tekib loomade korjuste ja taimede valkude mädanemisel. See ongi põhjuseks, miks solgiaugud, roiskveed ja prügimäed levitavad sageli väävelvesiniku haisu.

Musta mere alumised veekihid on mürgistatud väävelvesinikuga. Seetõttu ei saa ükski kala elutseda Musta mere suurtes sügavustes.

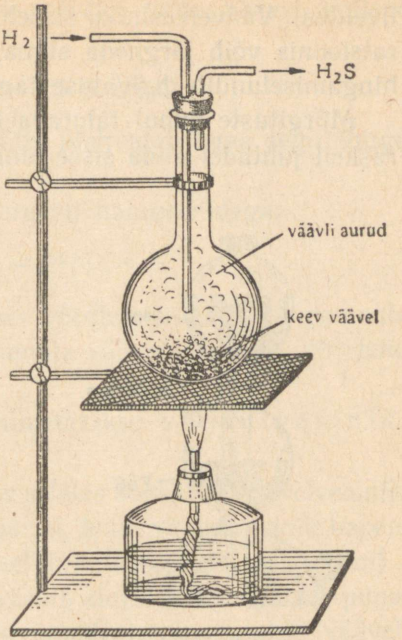
Väävelvesiniku saamine. Väävelvesinikku on võimalik saada vesiniku ja väävli otsesel ühinemisel, juhtides vesinikku üle sulanud väävli (joon. 17a):

$$H_2 + S = H_2S\uparrow$$

Vesiniku ühinemine väävliga toimub 310° temperatuuril, kuid juba sel temperatuuril laguneb väävelvesinik osaliselt vesinikuks ja väävliks.

Laboratooriumides saadakse väävelvesinikku lahjendatud hapete toimel sulfiididesse, näiteks:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$



Joonis 17a. Väävelvesiniku saamine väävli ja vesiniku ühinemisel.

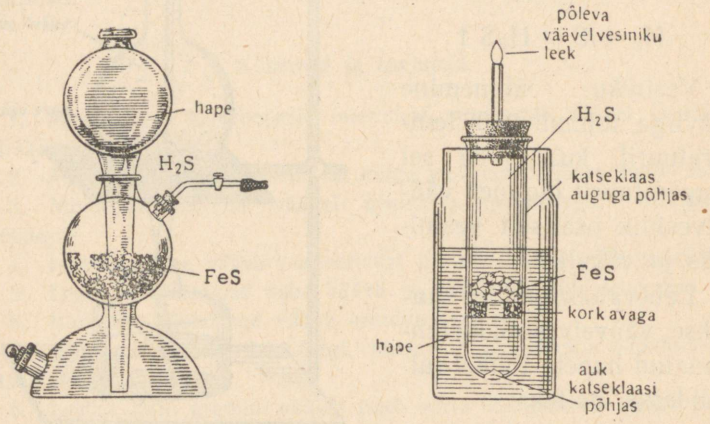
Kuna reaktsiooni toimumiseks ei ole tarvis soojendamist, siis on teda kõige hõlpsam teostada Kipp'i aparaadis (joon. 17b).

Väävelvesiniku füüsilised omadused. Väävelvesinik on värvuseta, mädamuna lõhnaga, õhust veidi raskem gaas. Normaalseis tingimustes kaalub 1 liiter väävelvesinikku 1,54 g. Veeldub —60° ja tahkub —86° temperatuuril.

Väävelvesinik on väga mürgine ja juba 1 osa väävelvesinikku 200 osa õhu kohta kutsub esile tugeva mürgituse, mille esimeseks tunnuseks on haistmise kaotamine, mis on eriti ohtlik seetõttu, et mürgitatu ei pane enam tähele teda varitsevat ohtu. Edasi järgnevad peavalu, peapööritus ja

iiveldus. Väävelvesiniku sissehingamisele suuremas kontsentratsioonis võib järgneda silmapilkne minestus ja isegi surm hingamiselundite halvatuse tagajärjel.

Mürgituste puhul talutada kannatanu värske õhu kätte, raskeil juhtudel anda sisse hingata puhast hapnikku.



Joonis 17b. Seadis väävelvesiniku saamiseks. A — Kipp'i aparaat; B — katseklaasist seadis väävelvesiniku saamiseks (näidatakse väävelvesiniku põlemist).

Mürgituste vältimiseks tuleb kõik katsed väävelvesinikuga toimetada ainult **tõmbekapis**!!!

Väävelvesiniku keemilised omadused. Väävelvesinik põleb sinaka leegiga; täielikul väävelvesiniku põlemisel tekivad väävlishapend ja veeaur:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

Kui asetada väävelvesiniku leeki mõni külm ese, näiteks portselankauss, s. t. kui jahutada leeki, siis pole gaasi põle-

mine enam täielik ja kausil eraldub vaba väävel kollase pulbrina:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

Väävelvesiniku süttivuse tõttu plahvatab tema segu õhuga nagu paukgaas.

Väävelvesinik reageerib kergesti halogeenidega:

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

Väävelvesinik lahustub vees võrdlemisi hästi: 1 ruumala vett lahustab 0° juures 4,6 ruumala väävelvesinikku, 20° temperatuuril aga 2,6 ruumala.

Väävelvesiniku vesilahust nimetatakse v ä ä v e l v e s i n i k v e e k s.

Õhu ning eriti valguse käes seistes sogastub väävelvesinikvesi väljalangeva väävli tagajärjel, kuna väävelvesinik hapendub kergesti õhuhapniku toimel (vaata eelmist reaktsiooni).

Väävelvesiniku vesilahus värvib sinise lakmuspaberi punaseks. Omades kõiki happelisi omadusi, nimetatakse väävelvesiniku vesilahust **väävelvesinikhappeks.** See on kahealuseline hape, kuna H_2S molekuli mõlemad vesiniku aatomid on asendatavad metalli aatomitega, kusjuures saadakse väävelvesinikhappe soolasid.

Väävelvesinikhappe soolad. Väävelvesinikhappe soolad tekivad väävelvesiniku otsesel toimel leeliste lahustesse, näiteks:

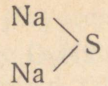
$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

Väävelvesiniku vajakul saadakse haput soola:

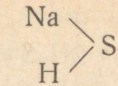
$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$

Väävelvesinikhappe normaalseid soolasid nimetatakse **sulfiidideks,** hapusid soolasid aga **bisulfiidideks.**

Nende struktuurvalemid on järgmised:



Naatriumsulfiid
Na_2S



Naatriumbisulfiid
NaHS

Väävelvesinikhappe soolasid (sulfiide) on võimalik saada ka väävli otsesel ühinemisel metallidega, näiteks: FeS — raudsulfiid, ZnS — tsinksulfiid, Al_2S_3 — alumiiniumsulfiid.

Peale selle tekivad sulfiidid väävelvesiniku toimel metallidesse, näiteks:

$$Mg + H_2S = MgS + H_2$$

või metalloksüüdidesse, näiteks

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$$

Sulfiide on võimalik saada ka väävelvesiniku toimel soolade lahustesse, näiteks:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS \downarrow + H_2SO_4$$

Enamik sulfiide ei lahustu vees, paljud ei lahustu isegi hapetes. Lahustuvad vees leelismetallide (ja mõningad teised) sulfiidid. Sel põhjusel on sulfiidid looduses väga levinud.

Paljudel sulfiididel on neid iseloomustav värvus, nii näiteks on vasksulfiid (CuS) — must, kadmiumsulfiid (CdS) — kollane (kollane värvaine), tsinksulfiid (ZnS) — valge, mangaansulfiid (MnS) — roosakas. Seega on võimalik sulfiidide värvuse põhjal määrata sulfiidis esinevat metalli.

Looduslikel sulfiididel on sageli neid iseloomustav metalline läige, millest ongi tingitud nende nimetus «helk», näiteks ZnS — tsinkhelk, PbS — seatinahelk.

Sulfiidide erineval lahustuvusel (ühed lahustuvad vees, teised on vees lahustumatud, kuid lahustuvad hapetes, kuna kolmandad ei lahustu ei vees ega hapetes) ja nende erineval

värvusel põhinebki väävelvesiniku kasutamine analüütilises keemias metallide olemasolu kindlakstegemisel ja metallide eraldamisel üksteisest.

Sulfiide kasutatakse laialdaselt tööstuses, näiteks kasutatakse nahatööstuses Na_2S ja K_2S karvade mahavõtmise vahendina.

Sulfiidide, nagu ZnS, CaS, SrS ja BaS kuumutamisel väikese raskemetallide soolade lisandiga saadud ained helenduvad peale eelnenud valgustamist pimeduses punase, rohelise või sinise värvusega. See helendumine muutub alaliseks, kui segule lisandatakse tühine hulk erilisi (radioaktiivseid) aineid. Helendavaid aineid kasutatakse näiteks kellade, kompasside ja mitmesuguste lennuki mõõteriistade numbrilaudade valmistamisel.

Küsimusi.

1. Kuidas saadakse laboratooriumis väävelvesinikku?
2. Nimetada väävelvesiniku füüsilisi ja keemilisi omadusi.
3. Missugused omadused on väävelvesiniku vesilahusel?
4. Missugused omadused on väävelvesinikhappe sooladel?
5. Kui palju väävelvesinikku saadakse väävelhappe reageerimisel 88 g raudsulfiidiga ja kui suur on tekkinud väävelvesiniku ruumala normaalseis tingimustes?
6. Kuidas saada vasksulfiidi, kui meil on olemas tsinki, väävlit, soolhapet ja vasevitrioli? Kirjutage reaktsioonide võrrandid.
7. Mitu g-moli väävelvesinikku peab neelama lahus, mis sisaldab 20 g naatriumhüdroksüüdi, et tekiks a) normaalsool, b) hapu sool?
8. Mitu grammi väävlishapendit ja vett tekib 17 g väävelvesiniku põletamisel?
9. Väävelvesiniku juhtimisel vasevitrioli lahusesse kuni selle lõpliku valastumiseni sadenes välja 2,4 g CuS. Mitu grammi $CuSO_4$ sisaldas lahus?
10. On antud 0,5 liitrit kaaliumhüdroksüüdi molaarset lahust. Mitu grammi kaaliumbisulfiidi saame väävelvesiniku juhtimisel sellesse lahusesse?

11. Missugune kogus (nii kaalu kui ka mahu järgi) väävelvesinikku peab reageerima äädikhapu seatina lahusega selleks, et saada 2 g PbS?

12. Ühe gramm-molekuli kaltsiumhüdroksüüdiga reageerib kaks gramm-molekuli väävelvesinikku. Kirjutage reaktsiooni võrrand ja määrake tekkinud soola valem.

Laboratoorsed tööd.

1. töö. Väävelvesiniku saamine ja tema omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, portselankauss, gaasijuhtetoru, keeduklaas, tiiglikaas, piirituslamp, pirrud, lakmus, FeS, HCl või H_2SO_4 lahus, kloorvesi, broomvesi, joodvesi.

Töö teostamine. (Töö tuleb teostada ainult tõmbekapis!)

1. Asetage portselankaussi väike (tikupea suurune) tükk raudsulfiidi (FeS), tilgutage sellele lahjendatud soolhapet ja nuusutage ettevaatlikult tekkivat gaasi. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Asetage katseklaasi veidi raudsulfiidi, lisandage lahjendatud sool- või väävelhapet, sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru ja soojendage kergelt. Oodanud veidi aega, kuni algab väävelvesiniku energiline eraldumine, süüdake gaas põlema (süütamisel tuleb olla ettevaatlik, sest väävelvesinik moodustab õhu hapnikuga plahvatava segu; süüdata võib alles siis, kui õhk on välja tõrjutud).

Pange tähele väävelvesiniku põlemist ja leegi värvust. Täheldage väävelvesiniku põlemisel tekkiva gaasi lõhna.

3. Hoidke leegi kohal niiske sinine lakmuspaber. Jälgige lakmuspaberi värvuse muutumist.

4. Katke leek kuiva ja külma keeduklaasiga. Mida võib tähele panna? Koostage teostatud katsete põhjal väävelvesiniku põlemise reaktsiooni võrrand.

5. Asetage väävelvesiniku leeki külm portselantiigli kaas ja, seda veidi aega leegis hoides, jälgige kirme tekkimist kaanel. Seletage seda nähtust. Võrrelge seda nähtust tahma tekkimisega mingi külma eseme viimisel küünla leeki.

6. Juhtige väävelvesinikku gaasijuhtetoru abil läbi teises katseklaasis asuva vähese vee. Määrake sinise lakmuspaberiga saadud väävelvesinikvee omadused. Missuguste ühendite klassi kuulub väävelvesinikvesi?

7. Valage kolme katseklaasi väävelvesinikvett. Ühte nendest lisage

mõni tilk kloorvett, teise mõni tilk broomvett ja kolmandasse mõni tilk joodvett. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrandid.

8. Valage katseklaasi väävelvesinikvett ja puistake sellesse veidi magneesiumi pulbrit. Jälgige gaasi eraldumist ja määrake kindlaks, mis gaas see on. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. töö. Väävelmetallide saamine ja nende lahustuvus vees.

Ette valmistada: katseklaasid, väävelvesinikvesi; $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, Na_2CO_3, NaOH, Na_2S ja HCl lahused.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi veidi vasevitrioli lahust, lisandage sellele mahuliselt niisama palju väävelvesinikvett. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Teostage sama katse ka $Pb(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $SbCl_3$ ja Na_2CO_3 lahustega ja kirjutage reaktsioonide võrrandid. Tehke järeldus väävelmetallide lahustuvuse kohta lahjendatud hapetes, lähtudes teie poolt üleskirjutatud reaktsioonide võrranditest.

3. Valage katseklaasi lahjendatud naatriumhüdroksüüdi lahust ja lisandage sellele veidi rohkem väävelvesinikvett. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand ja seletage toimunud nähtust.

4. Valage üksikutesse katseklaasidesse veidi $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$ ja $Pb(NO_3)_2$ lahust. Lisandage kõikidesse katseklaasidesse eelmise katse juures saadud naatriumsulfiidi (Na_2S) lahust (parem on siiski võtta valmis naatriumsulfiid). Loksutage katseklaasi. Kirjutage reaktsiooni võrrandid. Missugused ained sadenevad välja? Kirjutage vihikusse nende värvused.

5. Kui vedelik katseklaasides on selginud, valage ta ettevaatlikult sademetelt ära ja lisage kõikidesse katseklaasidesse lahjendatud soolhapet. Mis toimub? Kas kõik sademed lahustuvad? Kirjutage reaktsiooni võrrandid nendele juhtudele, kus toimus sademe lahustumine.

3. Väävlishapend ja väävlishape.

Väävlishapendi saamine. Väävlishapend ehk vääveldioksüüd ehk väävlishappe anhüdriid (SO_2) tekib väävli otsesel põlemisel õhus või hapnikus:

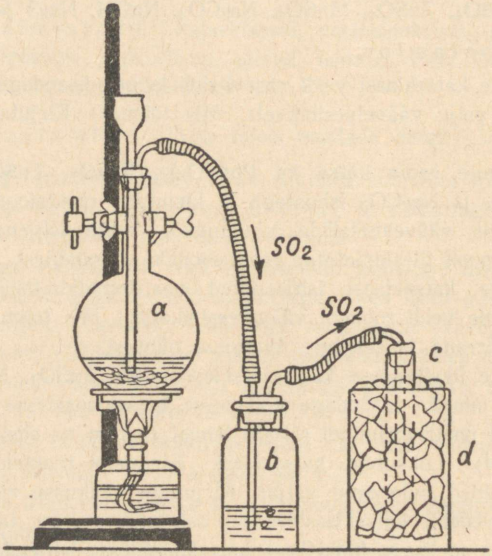
$$S + O_2 = SO_2$$

Väävli põlemisel ei saada väävlishapendit puhtal kujul.

Väävli põlemisel hapnikus tekib alati kerge valge suits, mis pole midagi muud kui väävelhapend (SO_3), mida tekib vähesel määral ühes väävlishapendiga.

Laboratooriumis on kõige hõlpsam saada väävlishapendit kange väävelhappe toimel väävlishapusse naatriumisse (joon. 18):

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = H_2SO_3 + Na_2SO_4$$



Joonis 18. Väävlishapendi veeldamine. a) SO_2 saamine; b) SO_2 kuivatamine; c) SO_2 veeldamine; d) jahutussegu.

Sel puhul tekib esmalt äärmiselt ebapüsiv väävlishape, mis laguneb kohe veeks ja väävlishapendiks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow$$

Väävlishapendit võib samuti saada sulfiidide särdamisel (põletamisel õhuvooluga), näiteks:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2 \uparrow$$

Värviliste metallide metallurgias saadakse sel viisil SO_2 kõrvalsaadusena värviliste metallide — vase, tsingi, seatina jt. tootmisel.

Tehnikas saadakse väävlishapendit suurtes hulkades püriidi (FeS_2) särdamisel:

$$FeS_2 + O_2 \text{ annab } Fe_2O_3 + SO_2$$

Reaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmiseks on soovitav alustada keerulisema valemiga Fe_2O_3. Võrdsustades esmalt raua aatomite arvu — $2FeS_2$, siis väävli aatomite arvu — $4SO_2$ ja lõpuks hapniku aatomite arvu — 11 O, saame reaktsiooni võrrandi:

$$2FeS_2 + 11\ O = Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Kuna aga hapniku molekul koosneb kahest aatomist, tuleb kõikide ülejäänud valemite koefitsiente korrutada kahega. Nüüd saame võrrandi tema lõppkujul:

$$4FeS_2 + 11\ O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Väävlishapendi omadused ja kasutamine. Väävlishapend on värvuseta, terava lõhnaga gaas, mis kõigile on tuntud põleva väävli lõhnana. Väävlishapend mõjub ärritavalt silmadele ja hingamisorganite limanahkadele. Väävlishapend kahjustab tervist isegi väga väikestes kogustes pideval sissehingamisel, sest ta on mürgine.

Eriti hävitavalt mõjub väävlishapend taimestikule. Vabrikute ümbruses, millede tootmisprotsessi tulemusel eraldub õhku väävlishapend, hävineb igasugune taimestik.

Tänapäeval püütakse meie vabrikutes väävlishapend kinni ja kasutatakse ära väävelhappe ja väävli saamiseks. Normaalseis tingimustes kaalub 1 liiter SO_2 2,93 g. Järelikult on väävlishapend õhust üle kahe korra raskem.

Atmosfäärsel rõhul veeldub ta võrdlemisi kergesti värvusetuks vedelikuks, mis keeb —10° temperatuuril. SO_2 on võima-

lik alal hoida teraspudelites harilikul temperatuuril 2,5 at rõhu all.

Väävlishapend lahustub hästi vees. Üks ruumala vett lahustab 20° temperatuuril 39,4 ruumala SO_2.

Väävlishapendil on kõik happe anhüdriidide keemilised omadused. Ta reageerib veega ja moodustab sellega ebapüsiva väävlishappe:

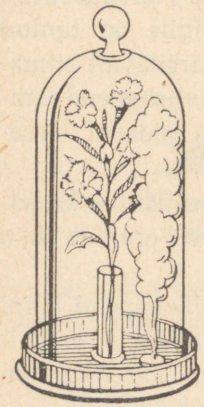
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Väävlishapend reageerib aluseliste hapenditega ja alustega, andes väävlishappe soolasid:

$$SO_2 + Na_2O = Na_2SO_3$$
$$SO_2 + 2KOH = K_2SO_3 + H_2O$$

Järelikult on SO_2 väävlishappe H_2SO_3 anhüdriidiks. Väävlishapendis on väävel neljavalentne. Tema struktuurvalem on

$$O = \overset{IV}{S} = O \qquad \text{või} \qquad \overset{IV}{S}\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$



Joonis 19. Lillede valastamine väävlishapendiga.

Väävlishapend mõjub surmavalt haigusi tekitavaile pisikutele ja teda kasutatakse seetõttu nende hävitamiseks. Põleva väävliga «vääveldatakse» keldri- ja aidaruume, veinivaate, käärimisastjaid jne. Väävlishapendiga vääveldatakse samuti kärnatõppe haigestunud loomi.

Väävlishapend valastab paljusid värve (orgaanilisi) ja kasutatakse seetõttu villa, paberi, siidi ja õle pleegitamiseks (joon. 19). Ta ei hävita värvaineid, vaid ühineb nendega värvusetuiks ühendeiks, mis on taastatavad. Seetõttu muutuvad SO_2 pleegitatud õlgkübarad pikkamööda jälle kollaseks.

Väävlishape ja tema soolad. Juhtides väävlishapendit vette, saadakse väävlishappe vesilahus:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Väävlishappes on väävel neljavalentne, mis selgub valemitest:

$$\overset{IV}{H_2SO_3}; \qquad \begin{matrix} H-O \\ \\ H-O \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup \overset{IV}{S=O}$$

Väävlishape on nõrk hape, mis püsib ainult vesilahuses. Ta on ebapüsiv. Katsel valmistada kontsentreeritumat hapet laguneb ta väävlishapendiks ja veeks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$

Väävlishape laguneb soojendamisel, kuna SO_2 lahustuvus vees sel puhul väheneb. Ta on soolhappest palju nõrgem ja vähem aktiivne.

Väävlishape reageerib metallidega palju aeglasemalt kui soolhape.

Ta reageerib otseselt aktiivsemate metallidega, nagu näiteks magneesiumiga:

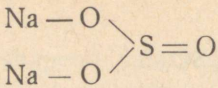
$$H_2SO_3 + Mg = MgSO_3 + H_2\uparrow$$

Väävlishape, nagu ka kõik teised happed, reageerib aluseliste hapenditega ja alustega, tekitades selle juures soolasid. Näiteks:

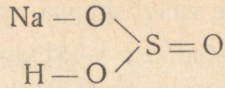
$$MgO + H_2SO_3 = MgSO_3 + H_2O$$
$$2KOH + H_2SO_3 = K_2SO_3 + 2H_2O$$

Väävlishape on k a h e a l u s e l i n e hape ja annab kaks rida püsivaid soolasid: normaalsed ja hapud. Väävlishappe normaalsoolasid nimetatakse ka **sulfititeks** ja hapusid — **bisulfititeks**.

Toome nende struktuurvalemid:



naatriumsulfit
Na_2SO_3



naatriumbisulfit
$NaHSO_3$

Väävlishappe sooladel on väga suur tähtsus tehnikas; näiteks kasutatakse väävlishaput naatriumi ehk naatriumsulfitit (Na_2SO_3) tekstiiltööstuses, fotoasjanduses, arstiteaduses, toiduainete ja puuvilja konservimisel jne. Haput väävlishaput naatriumi ehk naatriumbisulfitit ($NaHSO_3$) kasutatakse kangaste värvimisel. Haput väävlishaput kaltsiumi ehk kaltsiumbisulfitit [$Ca(HSO_3)_2$] tarvitatakse suurtes hulkades tselluloositööstuses puidu ümbertöötamisel sulfit-tselluloosiks.

Küsimusi ja harjutusi.

1. Missugusel kolmel viisil saadakse väävlishapendit?
2. Nimetage väävlishapendi omadusi.
3. Nimetage väävlishappe omadusi. Kas on võimalik saada kontsentreeritud väävlishapet? Kui mitte, siis mispärast?
4. Milleks kasutatakse peamiselt väävlishapendit, väävlishapet ja tema soolasid?
5. Mitu grammi väävlishapendit saadakse 20 g väävli põletamisel?
6. Väävlishapend hävitab hallitusseeni, majaseeni, lutikaid, tarakane jne. Kui palju väävlit tuleb põletada selleks, et toa iga m^3 sisaldaks 16 g SO_2, kui toa mõõted on $6 \times 4 \times 3{,}4$ m?
7. Määrake SO_2 hulk, mida saadakse 1 tonni püriidi põletamisel.
8. Kui palju on tarvis võtta naatriumsulfiidi (Na_2S) ja puhast väävelhapet, et saada 320 g väävlishapendit?
9. Kui palju tuleb võtta rauda, väävlit ja väävelhapet 340 g väävelvesiniku saamiseks ning kui palju saaks viimasest väävlishapendit?
10. Mitu liitrit hapnikku vajatakse 20 g väävli muutmiseks väävlishapendiks?
11. Kirjutage hapu väävlishapu kaltsiumi saamise reaktsiooni võrrand väävlishapendi toimel kaltsiumhüdroksüüdisse. Leidke kaltsiumbisulfiti hulk grammides, kui väävlishapendit oli 128 g.

12. Haput väävlishaput naatriumi saadakse väävlishapendi juhtimisel sooda lahusesse. Leidke 1 kg $NaHSO_3$ saamiseks vajalik sooda kogus.

Laboratoorne töö.

Väävlishapendi saamine ja tema omadused.

Ette valmistada: piirituslamp, katseklaasid, klaaspurk ja klaasplaat, klaaspulk, portselankauss, gaasijuhtetoru, pirrud, pulbriline väävel, lakmus, vase laastud, kontsentreeritud H_2SO_4, Na_2SO_3, magneesiumi pulber, $KMnO_4$ lahus, fuksiini lahus, $BaCl_2$ lahus, kontsentreeritud HCl, NaOH lahus.

Töö teostamine.

1. Võtke klaaspurk ja valage sellesse (kuni 1/4 selle mahust) vett. Soojendage klaaspulga ots leegil ja puudutage sellega pulbrilist väävlit. Toimetage seda nii, et klaaspulga külge jääks umbes hernetera suurune tükike väävlit. Süüdake väävel piirituslambi leegil ja asetage pulk ühes põleva väävliga purki. Katke purk kohe klaasplaadiga. Kui väävel on põlenud, võtke klaaspulk purgist välja ja, peopesa purgi suudmele asetades, loksutage teda tugevasti. Nuusutage purgi sisu ja uurige seda lakmuspaberiga. Missugune aine tekkis väävli põlemisproduktide lahustumisel vees? Hoidke saadud lahus järgnevateks katseteks alles. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Asetage katseklaasi 1—2 vaselaastu ja tilgutage sinna 2—3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Soojendage katseklaasi sisu, kuni algab gaasi eraldumine. Kui reaktsioon toimub liiga kiiresti, tuleb soojendamine lõpetada ja jätkata alles siis, kui gaasi eraldumine aeglustub. Suunake käeliigutusega katseklaasi suudme kohal gaasi vool enese poole ja nuusutage seda ettevaatlikult. Määrake eralduvat gaasi. Lähendage katseklaasi suudmele tükike niisket sinist lakmuspaberit. Klassifitseerige tekkinud aine.

3. Puistake katseklaasi väävlishaput naatriumi, lisandage veidi kontsentreeritud väävelhapet ja sulgege korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Nuusutage eralduva gaasi lõhna. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Asetage gaasijuhtetoru teise kuiva katseklaasi ja sulgege katseklaasi suue paberitükikesega või vatiga. Mõne aja pärast, kui katseklaas on väävlishapendiga täitunud (ta on õhust raskem), eemaldage gaasijuhtetoru ja täitke samal viisil teine katseklaas. Katke esimese katseklaasi suue põidlaga ja asetage see avaga allapoole veega täidetud portselankaussi. Vee all võtke põial katseklaasilt ära. Jälgige vee tungimist katseklaasi. Kui vee tungimine katseklaasi on lõppenud, katke tema suue uuesti põidlaga, tõstke

katseklaas ühes temasse tunginud vedelikuga veest välja, pöörake ta suudmega uuesti ülespoole ja määrake sinise lakmuspaberiga lahuse reaktsioon. Kirjutage toimunud reaktsiooni võrrand. Hoidke lahus alal järgnevate katsete jaoks.

5. Asetage teise väävlishapendiga täidetud katseklaasi põlev pird. Seletage, mispärast pird kustub väävlishapendis.

6. Valage katseklaasi veidi väävlishapendi vesilahust ja puistake sellesse noaotsatäis magneesiumi pulbrit. Toimub vesiniku asendumine magneesiumiga. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Tõestage vesiniku tekkimist katseliselt.

7. Valage katseklaasi nõrka fuksiini lahust ja lisandage sellele tilkhaaval väävlishapendi vesilahust. Mis toimub? Soojendage saadud värvusetut lahust. Pange tähele vana värvuse taastumist. Andke seletus toimunu kohta.

8. Valage katseklaasi väävlishapendi vesilahust ja lisandage sellele tilkhaaval kaaliumpermanganaadi lahust. Mis toimub?

9. Lisage väävlishapendi vesilahust sisaldavasse katseklaasi kloorbaariumi lahust. Jälgige valge sademe tekkimist. Kirjutage toimunud reaktsiooni võrrand.

10. Valage saadud sademele veidi kontsentreeritud soolhapet. Seletage sademe lahustumist.

11. Puistake katseklaasi Na_2SO_3 ja lisandage veidi kontsentreeritud H_2SO_4. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Soojendage. Valage väikesesse kolbi või purki NaOH lahust ja juhtige sellesse kolbi või purki gaasijuhtetoru ots selliselt, et ta ei puutuks kokku lahusega (et vedelik ei satuks torusse). Kirjutage SO_2 ja NaOH vahel toimuva reaktsiooni võrrand. 3 kuni 5 minutit pärast SO_2 neeldumise algust NaOH poolt katkestage soojendamine. Loksutage kolvi sisu kuni SO_2 lõpliku neeldumiseni, mida saame kindlaks teha lõhna kadumise järgi. Lisage kolvi sisule H_2SO_4 lahuse liig kuni SO_2 lõhna ilmumiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand ja andke seletus.

4. Väävelhapend ehk väävelhappe anhüdriid SO_3.

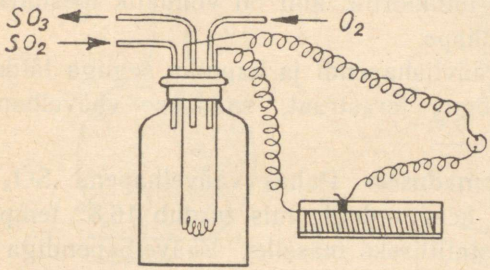
Väävelhapendi saamine. Väävelhapend SO_3 tekib vähesel määral valge suitsu näol ühes väävlishapendiga väävli põlemisel hapnikus.

Väävelhapendit võib saada väävlishapendi otsesel ühinemisel hapnikuga:

$$2SO_2+O_2=2SO_3$$

Harilikes tingimustes ja isegi soojendamisel hapendub aga SO_2 äärmiselt aeglaselt, mispärast väävelhapendi saamiseks kasutatakse katalüsaatoreid, s. o. reaktsiooni kiirendajaid.

Katalüsaatorite juuresolekul ja kõrgemas temperatuuris kiireneb väävlishapendi



Joonis 20. SO_3 saamine SO_2 ja O_2 segust raudhapendist katalüsaatori juuresolekul.



Joonis 21. SO_3 saamine SO_2 ja O_2 segust.

ja õhuhapniku vahel toimuv hapendusreaktsioon tunduvalt.

Katalüsaatorina kasutatakse raud(III)hapendit (Fe_2O_3), peenestatud plaatinat (Pt), vanaadiumhappe anhüdriidi (V_2O_5).

Väiksemate väävelhapendi hulkade saamiseks kasutatakse laboratooriumides joon. 20 kujutatud seadist. Kuiv purk täidetakse ainult osaliselt väävlishapendiga, selleks et sinna jääks ka õhku. Parem on võtta SO_2 ja O_2 segu. Purk suletakse korgiga, mida läbib kaks jämedast vasktraadist valmistatud elektroodi. Purgis olevad elektroodiotsad ühendatakse raudtraadist valmistatud spiraaliga või elektripliidi spiraaliga.

Läbi spiraali juhitakse valgustusvõrgust võetud elektrivool, spiraali hõõgumist reguleeritakse reostaadi abil.

Katalüsaatoriks on selle katse puhul traadi hõõgumisel tekkiv raudhapend. Purgis tekib kiirelt katse vältel väävelhapendi valge suits.

Loksutades saadud suitsutaolist väävelhapendit veega, saadakse väävelhape:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Lakmuse ja baariumkloriidi abil on võimalik tõestada, et purgis tekkis väävelhape.

Kui paigutada väävlishapendi ja hapniku seguga täidetud purki tugevasti hõõguv terastraat, saadakse väävelhapend (joon. 21).

Väävelhapendi omadused. Puhas väävelhapend SO_3 on 44,8° temperatuuril keev vedelik, mis tardub 16,8° temperatuuril värvituks kristalliliseks massiks. Väävelhapendiga toimub seismisel, eriti veel vähese niiskuse juuresolekul, meile uus nähtus — molekulide tihenemine, mida nimetatakse **polümerisatsiooniks.**

Väävelhapendi kaks molekuli ühinevad omavahel keerulisemaks molekuliks, moodustades tahke aine koostisega S_2O_6:

$$2SO_3 = S_2O_6$$

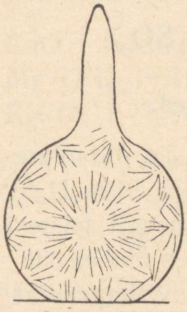
Saadud S_2O_6 kujutab endast harilikul temperatuuril siidikiude meenutavaid pikki kristalle.

Väävelhapendit hoitakse alal kinnisulatatud klaaskolvis (joon. 22).

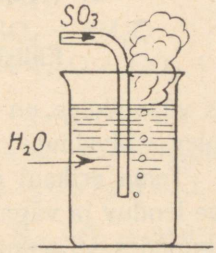
Väävelhapend ühineb energiliselt soojust eraldades veega, tekitades väävelhappe. Valades aga vett kristallilisele väävelhapendile, võib väga tormiliselt kulgeva reaktsiooni tõttu vabaneva suure soojushulga mõjul vesi muutuda järsult auruks ja põhjustada kardetavat plahvatust.

Gaasiline väävelhapend lahustub väga halvasti vees, kuna tekkinud udutaolised väävelhappe tilgad on vees väheliikuvad ja oma kerguse tõttu hõljuvad gaasis ning tõusevad seetõttu ühes gaasimullidega üles ja eralduvad veest (joon. 23).

Väävelhapend lahustub hästi kanges väävelhappes, astudes osaliselt temaga keemilisse ühendusse. Seda lahust nimetatakse o l e u m i k s ehk **suitsevaks väävelhappeks.**



Joonis 22.
Väävelhapendi alalhoidmine.



Joonis 23.
Väävelhapendi mittelahustuvus vees.

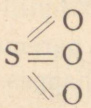
Sel põhjusel lahustatakse väävelhappetööstuses SO_3 kanges väävelhappes, ja mitte vees.

Väävelhapend laguneb kõrgel temperatuuril väävlishapendiks ja hapnikuks:

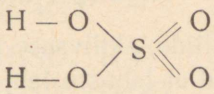
$$2SO_3 = 2SO_2 + O_2$$

Järelikult on väävelhapend (SO_3) hapendaja.

Väävelhapendis ja väävelhappes on väävel kuuevalentne, mis selgub allpool toodud valemitest:



Väävelhapend
SO_3



Väävelhape
H_2SO_4

Väävelhappe anhüdriidil on tüüpilistele happe anhüdriididele kuuluvad keemilised omadused. Ta reageerib alustega ja aluseliste hapenditega, moodustades väävelhappe soolasid. Näiteks:

$$MgO + SO_3 = MgSO_4$$
$$2KOH + SO_3 = K_2SO_4 + H_2O$$

5. Väävelhape H_2SO_4.

Füüsilised omadused.

Puhas väävelhape on värvuseta raske õlitaoline vedelik[1]. Müügil olev väävelhape sisaldab umbes 96% H_2SO_4 ja ligi 4% vett. Tema erikaal on 1,84. Erinevalt teistest hapetest on ta vähe lenduv ja väga püsiv. Ta keeb umbes 338° temperatuuril, lagunedes sel puhul osaliselt väävelhapendiks ja veeks:

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_3$$

Keemilised omadused.

A. Väävelhappe happelised omadused. Väävelhappel on vesilahuses kõik hapete omadused. Ta reageerib metallidega järgmiselt:

1) Metallide aktiivsuse reas vesinikust vasakul pool asuvad metallid lahustuvad lahjendatud väävelhappes, mille juures eraldub vesinik ja tekivad soolad, näiteks:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

2) Metallide aktiivsuse reas vesinikust paremal pool asuvad metallid ei lahustu lahjendatud väävelhappes.

---

[1] Rahvasuus nimetatakse H_2SO_4 lõngaõliks ehk vitriolõliks.

Seda lahjendatud väävelhappe iseloomustavat omadust võib kujutada järgmise skeemi abil:

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Lahustuvad lahjendatud H_2SO_4-s. Ei lahustu lahjendatud H_2SO_4-s.

Edasi reageerib väävelhape aluseliste hapenditega, alustega ja sooladega, tekitades väävelhappe soolasid, näiteks:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$
$$Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2H_2O$$
$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

B. Väävelhappe väike lenduvus. Püsiva, aktiivse ja mittelenduva happena võib väävelhappe toimel saada teisi happeid nende sooladest, näiteks:

HCl saamine: $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl \uparrow$
HNO_3 saamine: $2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3 \uparrow$

Sel teel on võimalik saada rida happeid sooladest, eriti kui nad kergesti lenduvad soojendamisel. Nende reaktsioonidega tutvume edaspidi.

C. Väävelhape vett siduva ainena. Väävelhappe iseärasuseks on tema omadus ahnelt ühineda veega õige tunduva soojushulga eraldumise saatel. See on seletatav sellega, et väävelhappe ja vee vahel toimub soojust eraldav keemiline reaktsioon. Reageerimisel tekib rida aineid, mida nimetatakse väävelhappe hüdraatideks. Nende koostisele vastavad valemid, mis näitavad väävelhappe molekuliga liitunud vee molekulide arvu:

$$H_2SO_4 + H_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2H_2O = H_2SO_4 \cdot 2H_2O$$

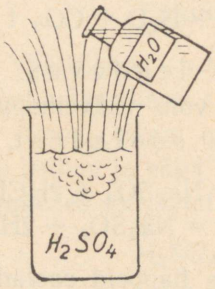
Madalal temperatuuril võib nimetatud hüdraate lahusest

eraldada puhtal kujul tahke ainena, näiteks $H_2SO_4 \cdot H_2O$ eraldub +8,6° temperatuuril sulavate kristallide näol.

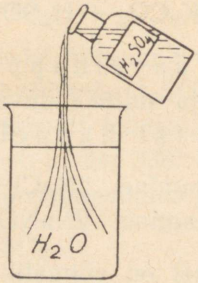
Seega osutuvad väävelhappe lahused tema hüdraatide lahusteks.

Veevaba väävelhapet H_2SO_4, mis on saadud ühe molekuli SO_3 ühinemisel ühe H_2O molekuliga, nimetatakse tehnikas tavaliselt monohüdraadiks.

Väävelhappe segamisel veega eraldub palju soojust. Vee valamisel väävelhappesse võib vesi soojeneda kuni keemiseni



Joonis 24a.
Vee valamine väävelhappesse.



Joonis 24b.
Väävelhappe valamine vette.

ning tekkinud veeaur võib põhjustada väävelhappe väljapritsumist anumast (joon. 24a) ja seega kardetavaid põletushaavu.

Töötades kontsentreeritud väävelhappega tuleb tingimata kinni pidada järgmistest ettevaatusabinõudest: väävelhappe lahjendamisel veega tuleb väävelhapet valada vette peene joana, lahust kogu aeg segades (joon. 24b). Plahvatuse ärahoidmiseks **ei tohi** mingil tingimusel **valada vett happesse**!!!

Väävelhape neelab ahnelt endasse veeauru ja teda kasu-

tatakse seetõttu tihti väävelhappega mittereageerivate gaaside kuivatamiseks.

Paljud orgaanilised ained, nagu tselluloos, mis moodustab puidu peakooste-osa, suhkur jt. söestuvad kanges väävelhappes, mis ongi tingitud eespool nimetatud väävelhappe veeäravõtvast toimest. Tselluloos ja suhkur kuuluvad ainete hulka, mida nimetatakse süsivesikuteks. Nad koosnevad süsinikust, vesinikust ja hapnikust, kusjuures kaks viimast elementi esinevad samas vahekorras kui vees. Näiteks tselluloosi valem on $C_6H_{10}O_5$ ehk $C_6(H_2O)_5$, peedisuhkru valem $C_{12}H_{22}O_{11}$ ehk $C_{12}(H_2O)_{11}$. Väävelhape justkui võtab nendelt ainetelt vee ära, jättes järele süsiniku, mis eraldub söe näol.



Joonis 25. Suhkru söestumine väävelhappes.

Ülalnimetatud väävelhappe toimet selgitab järgmine katse.

Asetame katseklaasi väikese hulga peenestatud suhkrut, valame sellele veidi kontsentreeritud väävelhapet ja segame segu kiiresti; saadud segu muutub mustaks ja hakkab kerkima. Eralduvad gaasid CO_2 ja SO_2, suhkur söestub ja tekkiv süsi on väga koguka, koheda ja urbse massiga (joon. 25). See, et eralduvad gaasid koosnevad CO_2-st ja SO_2-st, näitab, et kontsentreeritud väävelhape toimib kui hapendaja; andes ära osa omast hapnikust, muutub ta ise väävlishapendiks ja veeks. Hapnik astub reaktsiooni söega ja moodustab süsihappegaasi. Samal viisil teostub ka puidu söestumine pirru asetamisel kontsentreeritud väävelhappesse. Samuti põhjustab nahale sattunud väävelhape kardetavaid **põletisi.**

Seepärast **äärmine ettevaatus väävelhappega tegelemisel!**

D. Väävelhape hapendajana. Kontsentreeri-

tud väävelhape ei reageeri külmalt metallidega, soojendamisel aga reageerib energiliselt.

Kuna kontsentreeritud väävelhape ei toimi metallidesse harilikul temperatuuril, siis võimaldab see teda hoida raudvaatides, vedada raudtsisternides ja kasutada tööstuses väävelhappega töötamisel raudaparatuuri.

Kontsentreeritud H_2SO_4 toimib soojendamisel kui hapendaja ja reageerib metallidega teisiti kui lahjendatud hape. Kõik metallid peale kulla ja plaatina lahustuvad temas.

Reaktsioon on võrdlemisi keerukas. Hapendusprotsessis kontsentreeritud väävelhape ise laguneb ja taandub kuni väävlishappe anhüdriidini (SO_2). Seda lagunemisprotsessi võib kujutada järgmise võrrandi abil:

$$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + O$$

Hapnik, mis eraldub tekkimismomendil, hapendab metalli, muutes selle hapendiks, mis happe uute molekulidega reageerides annab soola.

Metallid, mis asetsevad metallide aktiivsuse reas magneesiumist kuni hõbedani (viimane kaasa arvatud), lahustuvad väävelhappes ja taandumissaaduseks on väävlishappe anhüdriid. Näiteks reageerib vask kontsentreeritud väävelhappega alljärgnevalt.

Esimeses järgus hapendub vask vaskhapendiks ja eraldub väävlishapend:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2 \uparrow$$

Teises järgus reageerib tekkinud vaskhapend väävelhappe liiaga ja tekib sool:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Liites mõlemad reaktsiooni võrrandid saame reaktsiooni summaarse võrrandi:

I järk: $Cu + H_2SO_4 = [CuO] + H_2O + SO_2 \uparrow$
II järk: $[CuO] + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow$$

Metallide aktiivsuse reas magneesiumist vasakul asetsevad leelis- ja leelismuldmetallid tekitavad väävelhappega reageerimisel soolasid; taandumissaaduste hulgas on väävelvesinik.

Reaktsioon toimub kahes järgus:

Esimeses järgus hapendub metall väävelhappe toimel, tekib metalli hapend ja eraldub väävelvesinik. Näiteks toimub reaktsioon metallilise naatriumiga järgmiselt:

$$8Na + H_2SO_4 = 4Na_2O + H_2S \uparrow$$

Teises järgus reageerib tekkinud metalli hapend (käesoleval juhul Na_2O) happe uute molekulidega, tekib sool ja eraldub vesi:

$$4Na_2O + 4H_2SO_4 = 4Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Kokku võttes toimub reaktsioon järgmiselt:

I järk: $8Na + H_2SO_4 = [4Na_2O] + H_2S \uparrow$
II järk: $[4Na_2O] + 4H_2SO_4 = 4Na_2SO_4 + 4H_2O$

$$8Na + 5H_2SO_4 = 4Na_2SO_4 + 4H_2O + H_2S \uparrow$$

Väävelhappe toimet metallidesse võib kujutada järgmise skeemi abil:

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Eraldub H_2S | Eraldub SO_2 | Ei lahustu

kontsentreeritud H_2SO_4 toimel

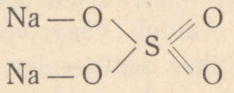
Analoogiliselt toimub reaktsioon teiste metallidega ja mõningate mittemetallidega, näiteks söega:

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + SO_2 + 2H_2O$$

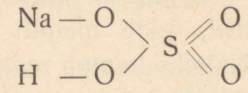
Ülaltoodust selgub, et kontsentreeritud väävelhape on hapendavate omadustega.

Väävelhappe soolad. Väävelhape on kahealuseline hape, kuna tema molekul sisaldab kaks vesiniku aatomit, mis on asendatavad metalliga. Seetõttu tekitab väävelhape kaks rida soolasid — normaalseid ja hapusid. Väävelhappe normaalsoolasid nimetatakse **sulfaatideks,** hapusid — **bisulfaatideks.**

Struktuurselt kujutatakse neid järgmiselt:



Naatriumsulfaat
Na_2SO_4



Naatriumbisulfaat
$NaHSO_4$

Enamik väävelhappe soolasid lahustub vees võrdlemisi hästi. Tuntumate metallide sooladest on praktiliselt lahustamatud väävelhapu baarium ($BaSO_4$) ja väävelhapu seatina ($PbSO_4$). Väävelhapu kaltsium ($CaSO_4$) on vähe lahustuv.

Vees lahustamatu baariumsulfaat on ka hapetes lahustamatu, teised baariumsoolad lahustuvad kas vees või hapetes. Mingi baariumsoola lahusele lisamisel saadud hapetes lahustamatu valge sade on kindlaks tunnuseks väävelhappe või tema soolade olemasolule lahuses.

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$$
$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$

Seega on lahustuvad baariumsoolad reaktiiviks väävelhappele ja tema sooladele.

Vase, raua ja tsingi kristallvett sisaldavaid väävelhappe soolasid nimetatakse ka **vitriolideks**, näiteks vasevitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Väävelhappe ning metallide Al ja K või Cr ja K või Fe ja K soolasid nimetatakse **maarjasteks**. Seega nimetatakse maarjasteks väävelhappe soolasid, mis sisaldavad kahe eri metalli

aatomeid, milledest üks on ühe- ja teine kolmevalentne. Niisugused soolad kuuluvad kaksiksoolade liiki. Kaksiksoolad esinevad ainult tahkes olekus. Kaksiksoolasid saadakse kahe isesuguse väävelhappe soola kristalliseerumisel vesilahusest.

Tuntakse järgmisi maarjaid:

1) kaalium-alumiiniummaarjas — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
2) kaalium-raudmaarjas — $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
3) naatrium-kroommaarjas — $NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Küsimusi ja harjutusi.

1. Kirjutage väävlishapendi ja väävelhapendi ning väävlishappe ja väävelhappe struktuurvalemid. Kui suur on väävli valents nendes ühendites?
2. Kuidas saadakse väävelhapendit ja missugused on tema omadused?
3. Mispärast kasutatakse väävelhapet teiste hapete tootmiseks? Kirjutage reaktsiooni võrrandid.
4. Nimetage väävelhappe tähtsamad omadused.
5. Missugused väävelhappe soolad on vees lahustumatud?
6. Missugune aine on reaktiiviks väävelhappele ja tema sooladele?
7. Riiulil on kaks etiketita pudelit. Ühes on lahjendatud soolhape, teises lahjendatud väävelhape. Missuguses pudelis on väävelhape? Väävelhappe kindlakstegemiseks on meil käepärast ainult kriit.

Laboratoorsed tööd.

1. töö. Väävelhape ja selle omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, portselankauss, klaaspulk, pirrud, riidetükikesed (linasest, villasest, siidist, puuvillasest), süsi, tükiline väävel, H_2SO_4 kontsentreeritud ja lahjendatud, suhkur, filterpaber.

Töö teostamine.

1. Valage tilk väävelhapet portselankaussi ja soojendage. Jälgige veeauru ja seejärel valge suitsutaolise aine eraldumist. Andke seletus ja kirjutage reaktsiooni võrrand. Pange tähele väävelhappe väikest lenduvust.

2. Valage katseklaasi vett ja lisage sinna 2—3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Täheldage lahuse temperatuuri muutumist. Seletage, millest see on tingitud.

3. Tilgutage klaaspulga abil üks tilk kontsentreeritud väävelhapet paberile, pirrule, puuvill- ja villriidele, suhkrutükikesele ning jälgige nende söestumist ja lagundumist. Andke seletus. Pange tähele, kas väävelhape mõjub ühesuguselt ülalnimetatud ainetele.

4. Kirjutage või joonistage midagi paberile väävelhappe lahusega, kasutades selleks klaaspulka. Soojendage paberit kuuma õhu voolus lambi või piirituslambi kohal. Jälgige kirjutise ilmumist. Seletage, mille tõttu see toimub.

5. Valage ühte katseklaasi 3—5 tilka kontsentreeritud väävelhapet ja asetage sinna tikupea suurune tükike sütt, teise katseklaasi tilgutage samuti kontsentreeritud väävelhapet ja asetage sinna tükike väävlit. Soojendage ettevaatlikult mõlemaid katseklaase ja jälgige väävlishapendi tekkimist. Väävel ja süsi hapenduvad H_2SO_4 toimel vastavalt SO_2-ks ja CO_2-ks. Kirjutage reaktsiooni võrrandid.

2. töö. Väävelhappe toime metallidesse ja soolade saamine.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, klaaspulk, portselankauss, lehter, filter; Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb ja Cu laastud; kontsentreeritud ja lahjendatud H_2SO_4, HCl, HNO_3, $BaCl_2$, NaCl, $MgCl_2$, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ lahused.

Töö teostamine.

1. Asetage üksikutesse katseklaasidesse mõned magneesiumi, alumiiniumi, tsingi, raua, tina, seatina ja vase laastud. Valage igasse katseklaasi veidi väävelhappe lahust. Jälgige reaktsiooni kulgemist. Täheldage vesinikumullikeste tekkimiskiiruse erinevust üksikutes katseklaasides. Leidke ülalloeteldud metallide asukoht metallide aktiivsuse reas ja seletage nende metallide väävelhappega reageerimise kiiruse erinevust. Kirjutage reaktsiooni võrrandid.

2. Asetage ühte katseklaasi mõned tsingilaastud, teise vaselaastud. Valage kummassegi katseklaasi mõni tilk kontsentreeritud väävelhapet ja soojendage ettevaatlikult. Pange tähele eralduva gaasi lõhna (ettevaatlikult nuusutada). Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugused omadused on väävelhappel nende reaktsioonide puhul?

3. Laske eelmisel katsel saadud vedelik ära jahtuda. Valage portselankaussi pool katseklaasi vett ja lisandage sellele eelmisel katsel saadud väävelhappe reaktsiooni produktid vasega. Segage klaaspulgaga ja filtreerige saadud lahus katseklaasi. Täheldage lahuse värvust. Keetke saadud lahust piirituslambil kuni kristallide tekkimiseni (ainult mitte kuivaks) ja laske ära jahtuda. Jälgige saadud soola kristallide tekkimist. Missuguse soola saite? Toimige samuti ka väävelhappe ja tsingi vahelise reaktsiooni produktidega. Võrrelge saadud aineid.

4. Valage eraldi katseklaasidesse väävelhappe, soolhappe ja lämmastikhappe lahuseid. Lisandage igasse katseklaasi veidi $BaCl_2$ lahust. Tehke kindlaks, missuguse happega katseklaasis tekkis sade. Kirjutage reaktsiooni võrrand, märkides ära sademes oleva aine ja selle värvuse.

5. Valage üksikutesse katseklaasidesse mõningate soolhappe soolade — näit. NaCl, $MgCl_2$ jt. lahuseid ning mõningate lämmastikhappe soolade — näit. $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$ jt. lahuseid, samuti ka mõningaid väävelhappe soolade — näit. Na_2SO_4, $MgSO_4$ jt. lahuseid. Lisandage igasse katseklaasi mõned tilgad kloorbaariumi lahust. Jälgige, missuguse happe sooladega tekib sade. Peale sademe tekkimist lisandage katseklaasi soolhappe või lämmastikhappe lahust. Tehke kindlaks, kas tekkinud sademed lahustuvad neis hapetes.

Kirjutage reaktsioonide võrrandid ja märkige ära, missugune tekkinud aine ei lahustu vees ega hapetes. Tehke vastav järeldus.

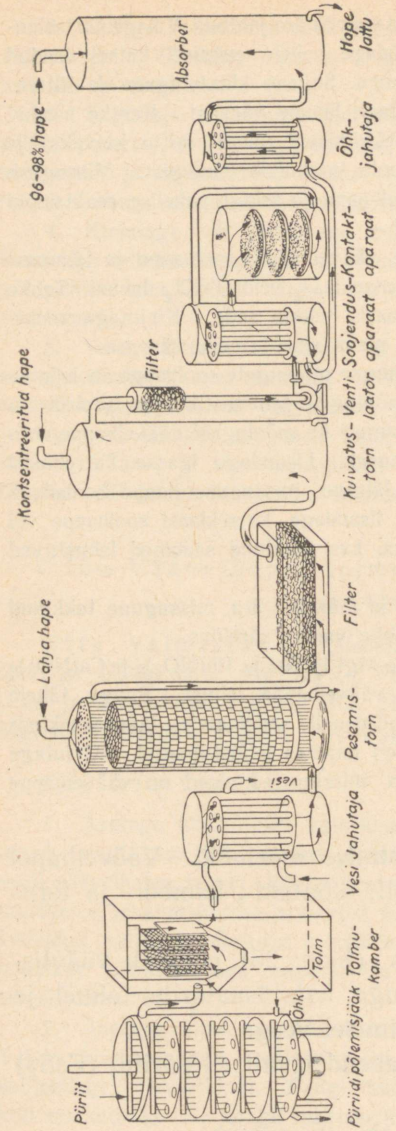
6. Valage eraldi katseklaasidesse $MgCl_2$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ ja $Ca(NO_3)_2$ lahuseid ning lisandage neile veidi väävelhappe lahust. Pange tähele sademe tekkimist. Uurige soolhappe mõju neile sademetele. Määrake kindlaks, missugused väävelhappe soolad on hapetes lahustumatud. Kirjutage reaktsioonide võrrandid. Märkige ära, missugused ained on väävelhappe reaktiivideks.

Väävelhappe tööstusliku tootmise meetodid. Väävelhapet toodetakse tehnikas kolmel viisil: kontakt-, kamber- ja tornmenetluse abil.

A. Kontaktmenetlus (joon. 26) põhineb väävlishapendi ühinemisel õhuhapnikuga katalüsaatorite toimel ja tekkinud väävelhapendi reageerimisel veega.

Vabrikuis saadakse väävlishapend tavaliselt püriidi (FeS_2) särdamisel:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



Joonis 26. Väävelhappe saamise skeem kontaktmenetlusel.

Püriit särratakse erilistes ahjudes, milledes püriidi segamine ja järkjärguline edasitoimetamine teostub mehaanilisel teel. Saavutatakse püriidi täielik lagunemine ja raudhapendi (särdami) ning väävlishapendi tekkimine.

Ahjus saadud SO_2 juhitakse ühes õhu liiaga tolmupüüdjasse, milles elektrivoolu mõjul tolm sadestatakse. Tolmukambrist tulev gaas juhitakse läbi jahutaja pesutorni, kus teda pestakse lahjendatud väävelhappega, et kõrvaldada SO_3 lisand, tolmu jäätmed ning arseeni, fosfori ja teiste kahjulike ainete lisandid. Filtrites kahjulikest lisandeist lõplikult puhastatud gaas juhitakse kuivatustorni ning alles siis kontaktaparaati.

Kontaktaparaat on vabriku tähtsaimaks seadiseks, kuna temas asub katalüsaator, mille

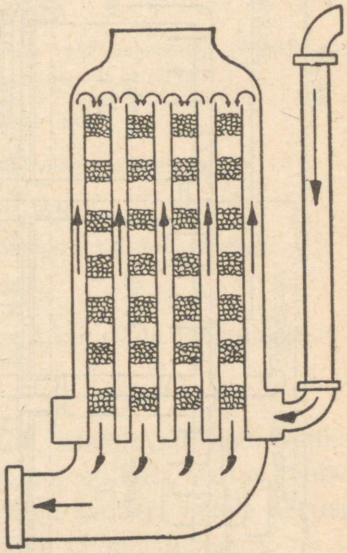
kihte läbib SO_2 ja õhu segu (joon. 27). Katalüsaatori toimel väävlishapend hapendub väävelhapendiks:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Hapendusprotsessi teostatake 450° temperatuuril.

Tänapäeval kasutatakse SO_2 hapendamisel plaatinakatalüsaatori asemel palju odavamat vanaadiumhappe anhüdriidi (V_2O_5), mille aktiivsus on peaaegu niisama suur kui plaatinal, kuid ta ei mürgistu nii kergesti (ei kaota oma toimet).

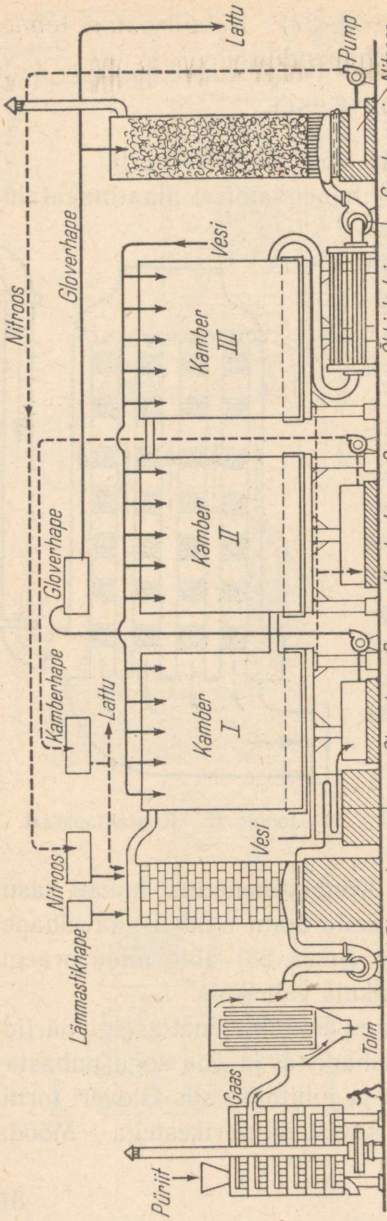
Tekkinud väävelhapend lahkub kontaktaparaadist väga peeneks pihustatuna. Sellises olekus väävelhapend ei segune veega. Lahustamiseks juhitakse teda 96—98%-lisse väävelhappesse, mis muutub sel puhul suitsevaks vedelikuks — oleumiks (*«oleum»* tähendab ladina keeles «õli»). Oleumi veega lahjendamisel saadakse soovitava kangusega väga puhast väävelhapet.



Joonis 27. Kontaktaparaat.

B. Kambermenetlus. Kontaktmenetlust hakati kasutama alles võrdlemisi hiljuti. Selle ajani toodeti väävelhapet eranditult nn. kambermenetluse (joon. 28) abil, mida praegu kasutatakse ainult mõnedes üksikuis vabrikuis.

Väävlishapendit saadakse, nagu kontaktmenetluselgi, püriidi särdamisel püriidiahjus. Väävlishapendi ja õhu segu puhastatakse tolmust vastavas kambris ja juhitakse siis Gloveri torni, mis on täidetud happekindlast savist silindrikestega. Mööda



Joonis 28. Väävelhappe saamise skeem kambermenetlusel.

neid silindrikesi voolab alla lämmastiku hapendeid (NO_2 ja NO) sisaldav väävelhape. Seda hapet nimetatakse nitroosiks. Nitroosile (alt üles) vastuvoolav kuum gaaside segu (SO_2 + õhk) võtab nitroosist lämmastiku hapendid kaasa ja koos nendega suundub suurtesse seatinast kambritesse. Lämmastiku hapenditest vabanenud nitroos muutub tavaliseks väävelhappeks (nn. gloverhape). Teda pumbatakse läbi jahutaja üles, kus ta osaliselt läheb lattu, osaliselt Gay-Lussac'i torni, mis on täidetud koksi või pimsskivitükikestega.

Seatinakambritesse juhitud gaaside segu (SO_2 + õhk + + lämmastiku hapendid) reageerib neis, andes väävelhappe

anhüdriidi (SO_3). Kambritesse pihustatakse ülalt vett (või juhitakse veeauru), milles lahustub tekkiv väävelhappe anhüdriid.

Seatinakambris toimuvad peamiselt järgmised reaktsioonid.

Kõigepealt hapendub lämmastikhapend (NO) õhuhapniku toimel lämmastikkahelishapendiks (NO_2):

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Lämmastikkahelishapend hapendab omakorda väävlishapendi väävelhappe anhüdriidiks (SO_3), taandudes ise lämmastikhapendiks (NO):

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

Tekkinud väävelhappe anhüdriid ühineb veega väävelhappeks:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Lämmastikhapend hapendub uuesti lämmastikkahelishapendiks:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Kogu protsessi võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$$

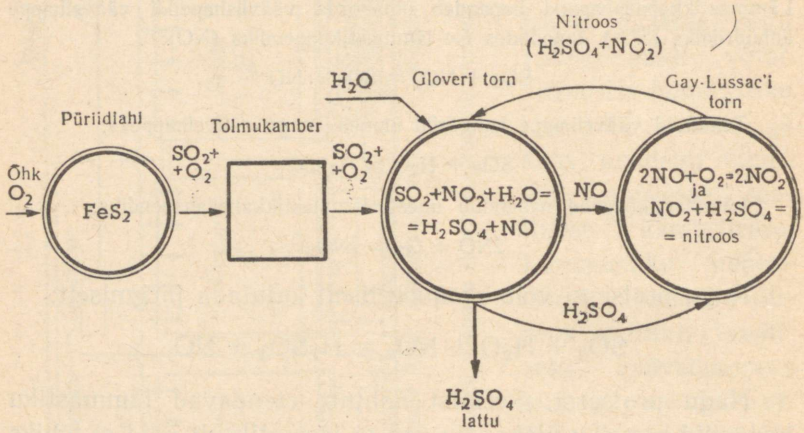
Nagu protsessi skeemist nähtub, etendavad lämmastiku hapendid hapniku ülekandja osa ja teoreetiliselt neid ei tohiks kuluda. Tegelikult aga esineb osaline kadu ja nende koguse täiendamiseks lisatakse nitroosi hulka lämmastikhapet.

Kambrites tekkinud hape (nn. kamberhape) koguneb kambrite põhja, ta sisaldab 63—66% H_2SO_4 ja palju kõrvalaineid. Gloverhape sisaldab seevastu 78% H_2SO_4. Osa kamberhappest pumbatakse Gloveri torni. Suurem hulk aga juhitakse lattu ja kasutatakse teistes tööstustes.

Viimasest kambrist väljuv gaaside segu (sisaldab hapnikku, lämmastikku ja lämmastiku hapendeid) juhitakse Gay-Lussac'i torni, kus talle voolab vastu gloverhape, mis lahustab lämmastiku hapendid ja muutub nitroosiks. Nitroos juhitakse uuesti Gloveri torni.

Gay-Lussac'i tornis lahustumata jäänud gaasid lastakse välisõhku.

C. Tornmenetlus. Viimasel ajal on levinud kolmas, nn. tornmenetlus (joon. 29), mis tegelikult on kambermenetluse teisend. Tornmenetlus erineb kambermenetlusest selle poolest, et seatinakambrid on asendatud tornidega, milledest ühed täidavad Gloveri, teised aga Gay-Lussac'i torni aset.



Joonis 29. Väävelhappe saamise skeem tornmenetlusel.

Gloveri tornides toimub lämmastiku hapendite eraldumine nitroosist, väävlishapendi hapendumine väävelhappe anhüdriidiks lämmastikkahelishapendi toimel ja väävelhappe anhüdriidi ühinemine veega.

Gay-Lussac'i tornides toimub lämmastikhapendi hapendumine lämmastikkahelishapendiks ja tekib nitroos, mis pumbatakse Gloveri tornidesse.

Meil Nõukogude Liidus töötab suurem osa uutest vabrikutest tornmenetluse põhjal. Tornmenetluse paremused võrreldes kambermenetlusega seisavad väiksemas seatina ja lämmastik-

happe kulutuses ning kangema väävelhappe (75—78% H_2SO_4) saamises.

Väävelhappe tähtsusest ja kasutamisest. Väävelhappel on suurim tähtsus keemia saavutuste ja meetodite rakendamise alal meie maa rahvamajanduses. Väävelhappe kasutamine kunstväetiste valmistamisel on põhilise tähtsusega meie maa kogu rahvamajandusele.

Väävelhappe abil valmistatakse kahte tähtsamat kunstväetist: fosforväetist — superfosfaati ja lämmastikväetist — ammooniumsulfaati. Seega osutub väävelhape üheks tähtsamaks teguriks meie põldude viljakuse tõstmise alal, mis on kolossaalse tähtsusega meie sotsialistlikule põllumajandusele.

Teiseks kasutatakse väävelhapet peaaegu kõikide lõhkeainete valmistamisel, mis on tarvilikud riigikaitseks, ja tööstustes.

Kolmandaks kasutatakse väävelhapet teiste hapete tootmiseks, kuna ta on üks odavamaid happeid, olles sealjuures väga püsiv ja mittelenduv.

Peale selle kasutatakse väävelhapet mitmesuguste soolade, mineraalvärvide, tekstiiltööstuses kasutatavate värvainete, tehiskiudainete valmistamiseks; edasi kasutatakse teda metallurgias, naftatööstuse saaduste — petrooleumi, bensiini ja määrdeainete puhastamiseks, rasvade töötlemisel, suhkru- ja nahatööstuses, akumulaatorite täidisena jne.

Ei ole ühtegi keemiatööstuse haru, kus ei kasutata väävelhapet.

Leheküljel 86 on toodud tabel väävelhappe kasutamise kohta. Tabelis on toodud töödeldav tooraine ja sellest väävelhappe toimel saadud produktid.

Väävelhappe soolade kasutamine. Suure praktilise tähtsusega on järgmised väävelhappe soolad.

a) Väävelhapu naatrium (Na_2SO_4). Kasutatakse toorainena sooda- ja klaasitööstuses, naatriumtiosulfaadi

Väävelhape

Töödeldav tooraine	Valmissaadused	Tööstuseharu
Fosforiit	Superfosfaat Pretsipitaat	Kunstväetiste tööstus
Ammoniaak	Ammooniumsulfaat	
Glütseriin	Nitroglütseriin Dünamiit	Sõjatööstus Tekstiiltööstus
Tselluloos	Suitsuta püssirohi Tehissiid	
Kivisüsi	Lõhkeained Värvained Arstimid	
Keedusool	Soolhape Naatriumsulfaat	Happetööstus
Tšiili salpeeter	Lämmastikhape Naatriumsulfaat	
Sulapagu	Fluorvesinikhape	
Savi	Alumiiniumsulfaat Maarjas	Soolade tööstus
Kroomimaak	Kroomsulfaat Kroomiühendid	
Monatsiitliiv	Tooriumsulfaat Gaasvalgustussukad	
Sulfiidide särdam	$CuSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$	
Nafta, bensiin, petrooleum, mineraalõlid	Puhastatud bensiin, petrooleum, mineraalõlid	Naftatööstus
Rasvad	Glütseriin Stearin	Orgaaniliste ainete tööstused
Alkoholid	Eetrid	Toiduainetetööstus
Tärklis	Siirup Glükoos	
Maagid	Al, Mg, Ca, Hg, Co, Ni	Metallurgia

($Na_2S_2O_3$), ultramariini (sine) ja teiste ainete valmistamisel. Tema kristallhüdraati $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (glaubrisool, mirabüliit) tarvitatakse riidevärvimisel ja arstiteaduses lahtistajana.

b) Väävelhaput kaaliumi (K_2SO_4) kasutatakse kaaliväetisena.

c) Väävelhaput baariumi ($BaSO_4$) kasutatakse valgete värvide (litopooni, blanfiksi jt.) valmistamisel.

d) Väävelhaput kaltsiumi ($CaSO_4$) leidub looduses suurtes hulkades kipsina ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ja anhüdriidina ($CaSO_4$). Kuumutamisel kuni 150° kaotab kips osa vett ja muutub nn. ehituskipsiks $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Veega segamisel moodustab ehituskips tainataolise massi, mis omandab kergesti iga soovitava kuju. Lühikese aja pärast kõvastub mass, kuna ehituskips, sidudes vett, muutub taas kipsiks. Selle omaduse tõttu kasutatakse kipsi laialdaselt mitmesuguste ornamentide, kujude ja teiste esemete valmistamiseks. Ehituskipsi kasutatakse peamiselt aga lubja lisandina seinte ja lagede krohvimisel.

e) Väävelhaput magneesiumi ($MgSO_4$) leidub merevees. Tema kristallhüdraati $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (kibesool) kasutatakse lahtistajana.

f) Rauavitriol ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) moodustab rohelisi kristalle. Tehnikas kasutatakse teda laialdaselt tindi ja värvide valmistamisel, fotoasjanduses jne. Edasi kasutatakse teda võitluses taimekahjuritega (nälklastega).

g) Vasevitriol ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) on siniseid kristalle moodustav aine. Mürgise toime tõttu kasutatakse vasevitrioli lahust, millele on lisandatud kustutamata lupja (bordoo vedeliku nime all) taimede seenhaiguste vältimiseks. Kuiva $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kasutatakse seemnevilja puhtimisel nõgipea tõrjeks. Edasi kasutatakse vasevitrioli värvimisel maalrivärvidega ja sitsitrükkimisel.

h) Tsingivitriol ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) moodustab värvusetuid kristalle. Tsinksulfaadi lahust kasutatakse puidu immutamiseks ja tekstiiltööstuses.

Kaalium-alumiiniummaarjat [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] kasutatakse naha parkimisel, värvimistööstuses, arstiteaduses, paberitööstuses jne.

Küsimusi ja harjutusi.

1. Missuguseist tooraineist saadakse väävelhapet? Kirjutage nende ainete särdamise võrrandid.
2. Kirjutage väävelhappe saamise reaktsiooni põhivõrrand kontaktmenetlusel. Nimetage selleks kasutatavaid katalüsaatoreid.
3. Kirjutage väävelhappe saamise reaktsiooni põhivõrrand kambermenetlusel.
4. Peamiselt milleks kasutatakse väävelhapet?
5. Nimetage väävelhappe tähtsamad soolad ja seletage nende kasutamist.
6. Kui palju vaske peab reageerima puhta väävelhappega selleks, et tekiks 4 g väävlishappe anhüdriidi? Kui suur on tekkinud väävlishappe anhüdriidi ruumala normaaltingimustes?
7. Kange väävelhappe ja vase soojendamisel saadud gaas juhiti läbi naatriumhüdroksüüdi lahuse. Missugune aine tekkis lahuses?
8. 1,5 grammine väävliproov hapendati hapendaja kaasabil väävelhappeks. Saadud vedelik filtreeriti järelejäänud sademest. Filtraadile lisati kloorbaariumi liig, mille tulemusena sadenes välja 10 g väävelhaput baariumi. Mitu protsenti väävlit sisaldas võetud väävli proov?
9. Mitu kuupmeetrit õhku (normaaltingimustes) on tarvis SO_2 saamiseks 5 tonni püriidi põletamisel?
10. Kui palju väävelhapet peaks saama 100 tonnist püriidist, mis sisaldab 45% väävlit?
11. Mitu kilogrammi 60%-list väävelhapet tekib 1 kg väävelhappe anhüdriidist?
12. Kontsentreeritud väävelhape sisaldab tavaliselt 96,5% H_2SO_4. Mitu grammi sellist hapet läheb tarvis a) 5 liitri 1-molaarse lahuse, b) 10 liitri 0,1-molaarse lahuse valmistamiseks?
13. Mitu grammi 60%-list H_2SO_4 läheb tarvis 40 g NaOH neutraliseerimiseks?

14. On võetud 200 g 1%-list Na_2SO_4 lahust. Mitu grammi $BaCl_2$ on tarvis võtta, et kogu happejääki (SO_4) väävelhapu baariumi näol välja sadestada? Kui suur on saadud väävelhapu baariumi kaal?

15. 1 g-mol väävelhapet segatakse 1 g-moli veega. Mitu protsenti H_2SO_4 sisaldab saadud lahus?

Keemia põhitööstusest. Tutvusime väävelhappe kasutamisega tööstuses ja igapäevases elus. Rea näidete varal veendusime, et väävelhappel on erakordselt suur tööstuslik tähtsus. Peaaegu kõikides keemiatööstustes kasutatakse väävelhapet pooltootena teiste tarvilike ainete tootmisel. Väävelhape on keemiatööstuse aluseks. Väävelhappel on esikoht keemia põhitööstuses. Keemia põhitööstuse ülesandeks on valmistada teiste ainete tootmiseks vajalikke aineid (pooltooteid), mitte otseseid tarbeaineid (laiatarbekaupu), nagu kummi, klaasi, seepi, arstimeid jne. Peale väävelhappe toodab keemia põhitööstus veel teisi happeid, leelisi ja mineraalväetisi.

NSV Liidu sotsialistliku ehituse, põllumajanduse industrialiseerimise ja tööstuse vägeva arengu perioodil on keemia põhitööstusel eriti suur osatähtsus.

Partei XVII kongressi määruses seisab keemia põhitööstuse kohta järgmist: «... täies ulatuses likvideerida mahajäämus rahvamajanduse arengu tempost. Pöörata erilist tähelepanu keemia põhitööstuse arengule ja enne kõike mineraalväetiste tootmisele, selleks kindlustada vabrikute ümberseadistumist ja igakülgselt hoogustada uute ehitamist.»

Juba esimese viisaastaku jooksul saavutati suuri tulemusi. Esimese viisaastaku tulemuste kohta ütles seltsimees Stalin: «Meil ei olnud tõsist ja ajakohast keemiatööstust. Nüüd on ta meil olemas.»

Nõukogude Liidu keemia põhitööstus tõusis stalinlike viisaastakute jooksul ühele tasemele teiste rahvamajanduse harudega.

Ehitati hiiglaslikud keemiakombinaadid, rajati uusi keerulisi tööstusi.

Keemiatööstuse toodang tõusis järsult. Ainult kolm suuremat väävelhappevabrikut andsid kolm korda rohkem väävelhapet kui tsaariaegse Venemaa 33 vabrikut kokku. Nõukogude Liidus hakati tootma sõjatööstuses tarvilikke aineid, s. t. igasuguseid lõhkeaineid, mis on vajalikud meie riigi sõjaliseks võimsuseks ja tema valmisolekuks iga minut tõrjuda tagasi meile vaenlike imperialistlike riikide kallaletungi.

Keemia põhitööstus on tihedalt seotud tööstuse teiste harudega. Ta kasutab teiste tööstuste mitmesuguseid jäätmeid ja kõrvaltooteid. See, mida varem arvati jäätmeks, on nüüd väärtuslikuks lähteaineks teiste ainete tootmisel. Nii näiteks kasutatakse vase, tsingi, seatina saamiseks tavaliselt nende metallide ühendeid väävliga, s. o. tsinkhelki (ZnS), seatinahelki (PbS), vaserähka ($CuFeS_2$) jt. Need ühendid särratakse eelnevalt, kusjuures saadakse metallide hapendid ja väävlishapend (SO_2). Näiteks:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

Kaua aega juhiti metallurgilistes tehastes tekkinud väävlishapend õhku. Segunedes õhuga mürgistas ta selle ja hävitas seetõttu tehaste ümbruses igasuguse taimekasvu.

Nüüd kasutatakse seda gaasi väävelhappe saamiseks. Seega osutub ta väärtuslikuks tooraineks. Näiteks võib 1 tonnist vaserähast saada 220 kg vaske ja 1,25 tonni väävelhapet.

Stalinlike viisaastakute jooksul on meil ehitatud terve rida väävelhappevabrikuid, mis kasutavad toorainena metallurgiliste tehaste lahkgaase.

Siin näeme erinevate tööstuste omavahelist ratsionaalset sidumist, mis võimaldab ehitada metallurgilistest tehastest ja keemiavabrikuist koosnevaid k o m b i n a a t e - g i g a n t e.

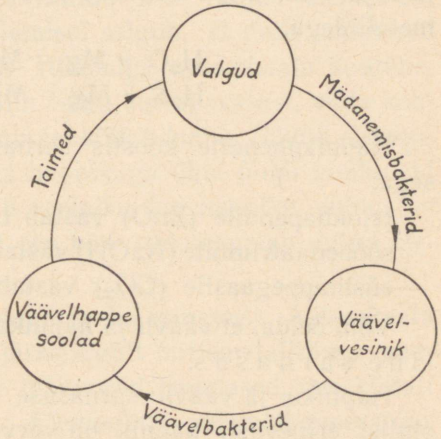
Isesuguste tööstuste sidumine on tohutu majandusliku tähtsusega ja leiab laialdast rakendamist Nõukogude Liidu sotsialistlikus ülesehituses.

Kombinaatide ehitamisel sotsialistliku korra juures on piiramatud võimalused, mis on täiesti kättesaamatud kapitalistlikele riikidele, kus tööstuste omavaheline sidumine põrkab kokku kapitalistide ja tööstarite erahuvidega.

6. Väävli ringkäik looduses.

Surnud organismid lagundatakse bakterite abil. Lagunemisel eraldub gaasiline väävelvesinik.

Õhuhapnik ja bakterid hapendavad eralduvat väävelvesinikku, muutes teda vabaks väävliks ja veeks. Sel viisil tekkinud väävel aga ei jää muutumatuks. Maailmas ei püsi mitte midagi rahus — kõik muutub. See on looduse põhiseadus.



Joonis 30. Väävli ringkäigu skeem looduses.

Tekkinud väävlit kasutavad mõningad bakterite liigid toitumiseks.

Bakterid hapendavad vaba väävli väävelhappeks, mis teiste ainetega reageerides annab väävelhappe soolasid. Neid soolasid kasutavad taimed ja loomad oma organismi ülesehitamiseks.

Seega satub organismist eraldunud ja ringkäigu läbinud väävel jälle organismi, vabaneb jälle ja ühineb uuesti, teostades nii oma igavest ringkäiku.

7. Hapniku rühma elementide sarnasus ja erinevused. Seleen ja telluur.

Vaadeldes hapniku ja väävli keemilisi omadusi, võime täheldada keemilist sarnasust nende elementide vahel.

Nii väävlil kui ka hapnikul on omadus moodustada vabas olekus mitmesuguseid allotroopseid teisendeid.

Nende vesinikühendid sarnanevad koostise poolest: H_2O ja H_2S. Nimetatud ühendite vesiniku aatomid on asendatavad metallidega:

$$H_2O + Mg = MgO + H_2 \uparrow$$
$$H_2S + Mg = MgS + H_2 \uparrow$$

Hapnikühendite koostis sarnaneb väävelühendite koostisega:

tsinkhapendile (ZnO) vastab tsinksulfiid (ZnS),
sööbenaatriumile (NaOH) vastab naatriumbisulfiid (NaHS),
süsihappegaasile (CO_2) vastab väävelsüsinik (CS_2).

Võib öelda, et väävli ja hapniku vahel on olemas k e e m i l i n e s a r n a s u s.

Hapniku ja väävli sarnasuse kõrval võime täheldada ka olulisi erinevusi: hapnik on värvuseta, maitseta ja lõhnata gaas; väävel on kollase värvusega tahke aine. Hapniku vesinikühend — vesi (H_2O) on lõhnata ja maitseta vedelik, kuna väävli vesinikühend — väävelvesinik (H_2S) on vastiku lõhnaga gaas.

Keemiliste omaduste poolest on väga sarnased hapniku ja väävliga veel kaks elementi — **seleen** ja **telluur.** Seleen (Se), aatomkaal 79,26, ja telluur (Te), aatomkaal 127,6. Seleen

on looduses võrdlemisi levinud element, telluur aga väga haruldane. Kuigi seleen ja telluur on mittemetallid, ilmnevad nendel mõningad metalliomadused, näiteks on kristallilisel seleenil metalline läige ja ta juhib elektrit, eriti valgustamisel. Seleen leiab praktilist kasutamist optiliste riistade — fotomeetrite ja valgussignaalaparaatide valmistamisel ning samuti televisioonis, sest temal on eriline omadus seda paremini elektrit juhtida, mida tugevamalt ta on valgustatud. Seleeni ja telluuri sarnasus väävliga ilmneb eriti tugevalt nende ühendites.

Seega moodustavad hapnik, väävel, seleen ja telluur nagu halogeenidki sarnaste elementide rühma.

Järgnevas tabelis on kõrvutatud selle rühma elementide mõningad omadused. Vaatlemisel selgub, et need omadused muutuvad nagu halogeenide rühmalgi aatomkaalu suurenemisel pidevalt. Me näeme siin sama korrapärasust, mida kohtasime halogeenide rühma juures: kõik hapniku rühma elemendid moodustavad vesiniku ja hapnikuga ühte tüüpi kuuluvaid ühendeid, nende valents nii vesiniku kui hapniku suhtes on ühesugune (peale hapniku); see kõik iseloomustab antud elementide suurt sarnasust.

Sarnasuse kõrval täheldatakse ka erinevusi. Aatomkaalu suurenemisega nõrgenevad järk-järgult mittemetallilised omadused ja ilmnevad metallide mõningad omadused, mis küllalt selgesti avalduvad telluuril. Elementide sulamistemperatuur ja keemistemperatuur tõuseb nende aatomkaalu suurenemisel. Vesinikühendite püsivus väheneb hapnikult kuni telluurini, samuti väheneb ka hapete keemiline aktiivsus; näiteks on väävelhape üks kangemaid happeid, kuna telluurhape kuulub nõrgemate hulka.

Sellest võime järeldada, et aatomkaalu tõusuga alanevad nimetatud elementide mittemetallilised omadused ja tugevne-

Elemendi nimetus	Hapnik	Väävel	Seleen	Telluur
Keemiline sümbol	O	S	Se	Te
Aatomkaal	16	32,07	78,96	127,6
Agregaatolek harilikul temperatuuril	gaas	tahke aine	tahke aine	tahke aine
Erikaal	1,12 (vedel)	romb. 2,07 monokl. 1,96	4,80	6,24
Keemistemperatuur	—183°	444,5°	688°	1390°
Sulamistemperatuur	—218,6°	romb. 112,8° monokl. 119°	220°	452°
Valents vesiniku suhtes	2	2	2	2
Vesinikühendite tüübid	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Ühinemisvõime vesinikuga	ühineb plahvatades, soojendamisel laguneb 1000° juures	ühineb ja laguneb 310° juures	laguneb kergemini kui H_2S	laguneb veel kergemini kui H_2Se
Vesinikühendite happelised omadused	neutraalne hapend	nõrgad happed		
Valents hapniku suhtes	—	4 ja 6	4 ja 6	4 ja 6
Tähtsamad hapendid	—	SO_2 SO_3	SeO_2 SeO_3	TeO_2 TeO_3
Happed	—	H_2SO_3 H_2SO_4	H_2SeO_3 H_2SeO_4	H_2TeO_3 H_2TeO_4

vad nende metallilised omadused järk-järgult hapnikust kuni telluurini.

Vaadeldes hapniku ja halogeenide rühma elementide omadusi, leiame nende vahel teatud sarnasust: hapniku rühma vesinikühendid (H_2S, H_2Se, H_2Te) ja halogeenide rühma omad (HF, HCl, HBr, HJ) on happed. Nende hapnikühendid on happe anhüdriidid, mis ühinedes vahetult metallidega moodustavad soolasid.

Halogeenide rühma ja hapniku rühma vahel täheldatud sarnasuse kõrval leidub ka olulisi erinevusi: hapniku rühma elemendid on vesinikühendites kahevalentsed, kuna halogeenid on ühevalentsed.

Hapniku rühma vesinikühendid on nõrgad happed, kuid halogeenvesinikhapped, vastupidi, on tugevad happed. Samuti täheldatakse erinevusi hapniku rühma ja halogeenide rühma elementide hapnikühendite ja soolade vahel.

Hapniku rühma elementide keemiline aktiivsus on tunduvalt väiksem kui halogeenide rühma elementidel.

Küsimusi.

1. Mida nimetatakse keemia põhitööstuseks?
2. Iseloomustage keemia põhitööstuse olukorda tsaariaegsel Venemaal ja tema arengu perspektiive NSV Liidus.
3. Missuguse tähtsusega on kombinaat keemiatööstuses?
4. Missugustes tingimustes on teostatav tööstuste laialdane ühendamine? Sotsialistliku süsteemi eelised võrreldes kapitalistlikuga.
5. Milles erineb ja sarnaneb hapnik väävliga?
6. Iseloomustage hapniku rühma sarnasuse ja erinevuse suhtes.
7. Võrrelge hapniku rühma halogeenide rühmaga.

III peatükk.

LÄMMASTIKU RÜHM.

A. SISSEJUHATUS.

Eelnenud keemiakursusest on meile tuttavad mõned lämmastiku (N) ja fosfori (P) ühendid. Kõrvutades lämmastiku ja fosfori keemilisi omadusi, samuti nende ühendite omadusi, ei ole raske täheldada nende elementide sarnasust. Näiteks on lämmastik ja fosfor hapniku suhtes viievalentsed ja moodustavad ühetüübilisi kõrgemaid hapendeid:

lämmastikhappe anhüdriid	fosforhappe anhüdriid
V	V
N_2O_5	P_2O_5

Need hapendid on happelise iseloomuga ja tegelikult hapete anhüdriidid, mis annavad veega ühetüübilisi happeid:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 \text{ (lämmastikhape)},$$
$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \text{ (metafosforhape)}.$$

Neile hapetele vastavad ühetüübilised soolad, näiteks

$NaNO_3$ — lämmastikhapu naatrium,
$NaPO_3$ — metafosforhapu naatrium.

On veel mõningaid lämmastikuga ja fosforiga sarnanevaid elemente; need on arseen (As), antimon (Sb) ja vismut (Bi).

D. I. Mendelejev, uurides lämmastiku, fosfori, arseeni, antimoni ja vismuti omadusi ning samuti nende elementide ühendite koostist ja omadusi, avastas, et neil on suur keemiline sugulus. Selle põhjal Mendelejev ühendas need elemendid üheks elementide loomulikuks rühmaks ja asetas nad perioodilise süsteemi V rühma, nimetades seda lämmastiku rühmaks. Selle rühma elementidest õpime põhjalikumalt tundma lämmastikku ja fosforit, milledel on suur rahvamajanduslik tähtsus.

B. LÄMMASTIK.

1. Lämmastik — *Nitrogenium.*

Keemiline sümbol N; aatomkaal 14.

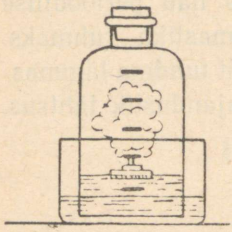
Asub Mendelejevi tabelis V rühma II reas.

Lämmastik oli enne teisi teadlasi tuntud M. V. Lomonossovile juba 1756. a. Tema omadused ja iseärasused tehti kindlaks hiljem, nimelt a. 1775.

Lämmastik looduses. Lämmastikku leidub looduses peamiselt vabas olekus. Nagu teada, sisaldub õhus lämmastikku ruumala järgi 78% või kaalu järgi 75,5%. Atmosfääri ülemised kihid sisaldavad veel rohkem lämmastikku. Peale selle leidub lämmastikku looduses veel seotud kujul, s. t. keemiliste ühendite näol, näiteks tšiili salpeetrina ($NaNO_3$), mille suuri lademeid leidub Lõuna-Ameerikas. Tunduvaid lämmastikuhulki sisaldab pinnas, peamiselt lämmastikhappe soolade näol. Peale selle kuulub lämmastik veel paljude taimsete ja loomsete organismide koostisse, peamiselt valkude koostisse. Valgud sisaldavad keskmiselt 15—19% lämmastikku.

Lämmastiku saamine. Kõige lihtsam on saada lämmastikku õhust. Selleks tuleb õhust eemaldada hapnik, sidudes

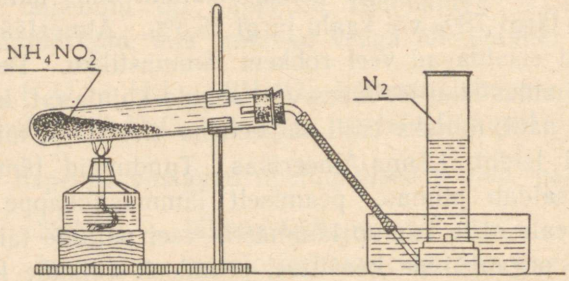
teda mõne sobiva ainega. Õppeolukorras eemaldatakse hapnik õhust fosfori abil. Selleks paigutatakse fosfor korgile asetatud kausikesse, mis ujub veepinnal kupli all (joon. 31). Fosfor süüdatakse ja kuppel korgitakse kiiresti. Fosfor põleb, kuni kõik hapnik on ära tarvitatud. Põlemisel tekkinud valge suits — fosforhappe anhüdriid (P_2O_5) lahustub vees. Välisõhu rõhumisel tõuseb vesi kõrgemale ja täidab ligikaudu $^1/_5$ kupli ruumalast, millesse on jäänud lämmastik. Sel teel saadud lämmastik pole täiesti puhas, sisaldab lisandeid.



Joonis 31.
Fosfori põletamine kupli all.

Tehnikas saadakse lämmastikku õhu juhtimisel üle kuumendatud vaselaastude; vask hapendudes seob õhuhapniku. Lämmastikku saadakse samuti vedela õhu töötlemisel (fraktsioneerimisel). Laboratooriumides saadakse lämmastikku ammooniumnitriidist (NH_4NO_2), mis soojendamisel laguneb lämmastikuks ja veeks (joon. 32):

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$



Joonis 32. Lämmastiku saamine NH_4NO_2 lagundamisel.

Füüsilised omadused. Lämmastik on värvuseta, lõhnata

ja maitseta gaas. Tema lahustuvus vees on väga väike. Lämmastik on õhust veidi kergem; normaalseil tingimustel kaalub 1 liiter 1,25 g (1 liiter õhku kaalub 1,29 g). Tugeva jahutamise ja kõrge rõhu korral muutub lämmastik vedelikuks, mis keeb —195,8° ja tahkub —210° temperatuuril lumetaoliseks massiks.

Keemilised omadused. Lämmastik on tüüpiline mittemetall. Tema molekulid koosnevad kahest lämmastiku aatomist — N_2. Harilikes tingimustes on lämmastik oma keemiliste omaduste poolest väga inertne. Lämmastik ei põle ega võimalda põlemist ja hingamist. Lämmastiku keskkonda asetatud loomad surevad väga kiiresti, kuid mitte lämmastiku mürgisuse tõttu, vaid lihtsalt hapniku puudusel.

Sellega seletub ka lämmastiku venekeelne nimetus «азот», mis on tuletatud kreekakeelsest sõnast *«azotos»*, mis tähendab «elutu». Lämmastiku ladinakeelne nimetus *«nitrogenium»* tähendab «salpeetri tekitaja».

Kõrgel temperatuuril ühineb lämmastik võrdlemisi kergesti mõningate metallidega, näiteks liitiumiga, magneesiumiga, kaltsiumiga jt., moodustades lämmastiku ja metalli ühendeid — nitriide, näiteks: magneesiumnitriid (Mg_3N_2), kaltsiumnitriid (Ca_3N_2) jt. Volta kaare temperatuuril ühineb lämmastik vahetult hapnikuga lämmastikhapendiks (NO) ja hapendub õhu toimel lämmastikkahelishapendiks (NO_2). Kõrgel temperatuuril ja suure rõhu juures ühineb lämmastik katalüsaatorite vahendusel vesinikuga ammoniaagiks (NH_3). Peale selle võib lämmastik teatud tingimustel ühineda ka teiste elementidega.

Öeldust selgub, et lämmastik on harilikes tingimustes keemiliselt inertne, kuid aktiivsem kõrgematel temperatuuridel. See seletub lämmastiku molekulide suure püsivusega madalail temperatuuridel. Kõrgeil temperatuuridel lagunevad aga lämmastiku molekulid aatomiteks $N_2 = 2N$; selline atomaarne

lämmastik on tekkimise momendil suure keemilise aktiivsusega, mistõttu lämmastik reageerib energiliselt mitmesuguste ainetega.

Tuntakse väga paljusid lämmastiku ühendeid, mida saadakse peamiselt kaudsel teel.

Lämmastik esineb kolmevalentse elemendina ühendites metallidega ja vesinikuga — $\overset{II}{Mg_3}\overset{III}{N_2}$, $\overset{III\ I}{NH_3}$. Ühendites hapnikuga kõigub tema valents ühe ja viie piirides; näiteks lämmastikhapendis $\overset{II}{NO}$ on ta kahevalentne, lämmastikhappe anhüdriidis $\overset{V\ II}{N_2O_5}$ aga viievalentne.

Lämmastiku tähtsus ja kasutamine. Lämmastik on elavate organismide vältimatuks kooste-osaks ja on kõikide eluliste protsesside aluseks. Ta kuulub valkude koostisse. Valguta ei ole elu, ja kuna lämmastik on valkude vältimatult vajalikuks kooste-osaks, siis on arusaadav, missugust tähtsat osa etendab see element looduses.

Vaatamata sellele, et atmosfääris on ammendamatu lämmastiku varu, enamik loomi ja taimi ei ole suutelised vahetult omandama — assimileerima õhust vaba lämmastikku. Nad võivad assimileerida ainult seotud lämmastikku tema ühendite näol. Valgud võivad tekkida ainult taimeorganismides, mis oma elutegevuse tulemusena moodustavad valku veest, süsihappegaasist ja mineraalsooladest.

Taimede toitumiseks tarvilik seotud lämmastik viiakse pinnasesse mineraalsoolade — väetistena. Kasvavad taimed omandavad seotud lämmastikku ainult pinnasest, seepärast suuremate saakide saamiseks on hädatarvilik põldude väetamine.

On olemas rida baktereid, mis on suutelised omandama

õhulämmastikku ja taimedele edasi andma lämmastikku sisaldavate ainetena.

Seega on seotud lämmastikul loomade ja taimede elus erakordselt suur tähtsus.

Tehnikas saadakse lämmastikku õhust ja kasutatakse ammoniaagi, lämmastikhappe ja mitmesuguste soolade saamiseks.

2. Õhk.

Õhu koostis. Õhk on mitme gaasi segu. Alles XVIII sajandi lõpul, pärast seda kui läks korda saada õhust puhast hapnikku, selgus, et õhk on mitme gaasi segu. Muinasajast alates peeti õhku üheks algaineks, alles XVIII sajandi lõpul selgitati katsetega õhu koostise küsimus. Tehti kindlaks, et õhk koosneb lämmastikust, hapnikust, süsihappegaasist ja veeaurust. A. 1892 avastasid õpetlased Rayleigh (loe: reili) ja Ramsay (loe: rämsi) õhukoostise uurimisel kuni selle ajani tundmatuid gaase — argooni, heeliumi, neooni, krüptooni ja ksenooni; neid gaase nimetati inertseteks gaasideks.

Tänapäeval peetakse õhku järgmise koostisega gaaside seguks:

Kooste-osad	Sisaldus %-des	
	ruumala järgi	kaalu järgi
Lämmastik	78	75,5
Hapnik	21	23,1
Inertsed gaasid . .	0,94	1,3
Süsihappegaas . . .	0,03	0,05
Muid gaase . . .	0,03	0,05

Hapnik, lämmastik ja inertsed gaasid kuuluvad õhu alatiste kooste-osade hulka, kuna nende sisaldus õhus on praktiliselt igal pool ühesugune. Ainult atmosfääri kõrgemais kihtides muutub nende sisaldus; näiteks sisaldab õhk 30 km kõrgusel 84,3% lämmastikku ja 15,2% hapnikku.

Teiste õhu lisandite — süsihappegaasi, veeauru, tolmu jne. sisaldus on väga väike ja oleneb mitmesuguseist tingimustest.

Nagu teada, tekib süsihappegaas kütuse põlemisel, loomade ja taimede hingamisel, kõdunemisel. Eriti palju süsihappegaasi satub atmosfääri suurtes tööstuskeskustes, kus vabrikuis ja tehastes põletatakse suured kütusehulgad.

Puhas õhk sisaldab süsihappegaasi umbes 0,03—0,04% ruumala järgi, tihedasti asustatud kohtades võib tema sisaldus tõusta 0,06 kuni 0,07%-ni. Ehkki õhku satub palju süsihappegaasi, leidub teda seal taimede elutegevuse ja süsihappegaasi hea lahustuvuse tõttu vees keskmiselt umbes 0,03%.

Veeauru sisaldus õhus on väga kõikuv ja oleneb vee lähedusest, temperatuurist ja teistest tingimustest.

Õhus leidub alati tolmu hõljuvas olekus. Tolmu koostis oleneb tööstuslike ettevõtete liikidest ja paikkonnast.

Peale selle leidub suurte tööstuskeskuste õhus kahjulikke gaase, mis vabrikuis ja tehastes tekkides satuvad õhku.

Inertsed gaasid. Kaua aega arvati, et õhu koostis on lõplikult selgunud ning pole midagi uut enam avastada. Kuid kasutades tänapäeva teaduse ja tehnika saavutuste põhjal väljatöötatud uusi meetodeid, avastati õhulämmastikus, peale hapniku eraldamist, veel teisi gaase. Nende gaaside uurimisel selgus, et nad erinevad omadustelt teistest elementidest ning ei anna keemilisi ühendeid ei omavahel ega teiste ainetega. Neid iseloomustavaks omaduseks on seega keemiline passiiv-

sus. Nad ei ühine ühegi teise elemendiga. Seepärast nimetati neid gaase inertseteks gaasideks.

Inertsete gaaside uurimisel selgus, et olles omadustelt sarnased, moodustavad nad eri rühma keemilisi elemente. Inertsete gaaside hulka kuuluvad heelium, argoon, neoon, krüptoon ja ksenoon. Õhus leidub neid väga vähe, ligi 1%, seepärast nimetatakse neid ka haruldasteks gaasideks.

A. Heelium (He). Aatomkaal 4. Heelium avastati esmalt 1868. a. Päikese atmosfääris ja protuberantside spektri uurimisel. Õpetlased eeldasid uue, Maakeral tol ajal tundmatu elemendi olemasolu Päikesel, mida Päikese auks nimetati heeliumiks. Alles 1898. a. tõestati ühe mineraali uurimisel heeliumi olemasolu Maakeral.

Heelium on värvuseta gaas. Ta on vesinikust kaks korda raskem, kuid õhust tunduvalt kergem (1 liiter He kaalub 0,178 g; 1 liiter õhku 1,29 g). Heeliumi keemistemperatuur on —268,8°. Vedel heelium on kõige külmem vedelik, tema abil on võimalik saavutada Maakeral kõige madalamat temperatuuri.

Heeliumi leidub atmosfääris tähtsusetul hulgal. Heeliumi sisaldub suurel hulgal looduslikes gaasides ja mineraalvetes. Heeliumi kasutatakse laialdaselt lennuasjanduses, kuna heeliumiga täidetud õhulaev ei plahvata, nagu see võib sündida tema täitmisel tuleohtliku vesinikuga.

B. Argoon (Ar). Aatomkaal 39,94. Argoon on värvuseta gaas, õhust ligi poolteist korda raskem (1 liiter argooni kaalub 1,78 g). Õhus leidub argooni ruumala järgi 0,93% või kaalu järgi 1,3%. Peale selle leidub argooni mõnedes haruldastes mineraalides ja paljudes mineraalvee-allikais.

Argooni iseloomustab täielik keemiline passiivsus, millest on pärit ka tema nimi (*«argon»* tähendab kreeka keeles «tegevusetu»). Argooni kasutatakse elektrihõõglampide täitmiseks. Hõrendatud argooniga täidetud klaastorudest elektrit läbi

lastes hakkab see ereda sinise värvusega helenduma. Selliseid lampe (torusid) kasutatakse ärivitriinide ilustamiseks, valgusreklaamiks jne.

C. Neoon (Ne). Aatomkaal 20,18. Värvuseta gaas. Oma nime on ta saanud kreekakeelsest sõnast «uus». Neooniga täidetud torukujulised lambid helenduvad elektri läbimisel ereda punakasoranži valgusega. Neoonlampe kasutatakse vitriinide ilustamiseks, tuletornides ja elektrotehnikas muundajana. Teised inertsed gaasid krüptoon (Kr) («varjatud»), ksenoon (Xe) («võõras»), radoon (Rn) ei leia praktilist kasutamist.

Inertsed gaasid moodustavad omaduste poolest keemiliste elementide loomuliku rühma.

Kuna nimetatud rühma elemendid heelium, neoon, argoon, krüptoon, ksenoon ja radoon on keemiliselt inertsed ning ei astu ühendusse teiste elementidega, siis nende valents võrdub nulliga. Sel põhjusel Mendelejev nimetas neid nullrühma elementideks ja moodustas elementide perioodilises süsteemis uue elementide rühma — nullrühma.

Inertsete gaaside molekulid koosnevad ühest aatomist.

Inertsete gaaside füüsilised omadused on toodud järgnevas tabelis.

Omadused	Heelium	Neoon	Argoon	Krüptoon	Ksenoon	Radoon
Keemiline sümbol	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Aatomkaal	4,003	20,183	39,944	83,7	131,3	222
Keemistemperatuur	—268,8°	—245,9°	—185,8°	—151,9°	—108,6°	—62°
Sulamistemperatuur	—272°	—248,6°	—190°	—157°	—112°	—71°
1 liitri kaal g-des	0,178	0,899	1,78	3,74	5,85	9,96

Nagu tabelist näha, muutuvad nende elementide füüsilised omadused seaduspärases sõltuvuses aatomkaalust. Aatomkaalu suurenemisega tõuseb sulamis- ja keemistemperatuur ning suureneb erikaal.

Küsimusi.

1. Kuidas tõestada hapniku ja süsihappegaasi olemasolu õhus?
2. Millel põhineb lämmastiku ja hapniku õhust saamise viis?
3. Mispärast kasutatakse heeliumi lennuasjanduses?
4. Mispärast peetakse õhku gaaside seguks ja mitte keemiliseks ühendiks?
5. Täidame viis klaaspurki gaasidega. Esimesse paigutame kloori, teise lämmastikku, kolmandasse väävlishapendit, neljandasse hapnikku ja viiendasse süsihappegaasi. Missuguses purgis on lämmastik? Põhjendage oma vastust.

3. Ammoniaak.

Ammoniaak ja tema saamine. Lämmastik annab vesinikuga mitu ühendit. Tähtsaim neist on ammoniaak (NH_3).

Laboratooriumides saadakse ammoniaaki salmiaagi (NH_4Cl) ja kustutatud lubja [$Ca(OH)_2$] segu kuumutamisel (joon. 33):

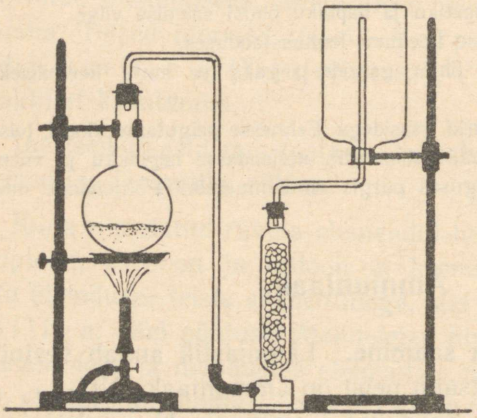
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$$

Salmiaagi ja kustutatud lubja segu asetatakse kolbi ja soojendatakse. Ammoniaagi kuivatamiseks juhitakse ta läbi klaassilindri, mis on täidetud kustutamata lubjaga. Ammoniaak kogutakse klaaspudelisse.

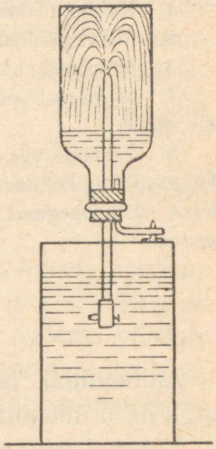
Kuiva ammoniaagiga täidetud pudel suletakse korgiga, mida läbib klaastoru; klaastoru ühele otsale on asetatud kummivoolik näpitsaga, kuna teine pudelisse ulatuv ots on veega hästi märjaks tehtud. Nüüd pistetakse toru alumine ots lakmusega punaseks värvitud

vette ja avatakse näpits. Vesi purskub pudelisse, täites teda peaaegu täielikult ja värvudes siniseks. (Joonis 34.)

Katsest selgus, et ammoniaak ühineb ahnelt veega. 1 ruumala vett lahustab harilikul temperatuuril 750 ruumala ammoniaaki. Saadud ammoniaagi vesilahust nimetatakse igapäeva-



Joonis 33. Seadis ammoniaagi saamiseks.



Joonis 34. Ammoniaagi lahustuvus vees.

ses elus nuuskpiirituseks. Temperatuuri tõusuga alaneb ammoniaagi lahustuvus. Seetõttu eraldub ammoniaak kontsentreeritud lahuste soojendamisel, mida mõnikord kasutatakse laboratooriumides väikeste ammoniaagikoguste saamiseks.

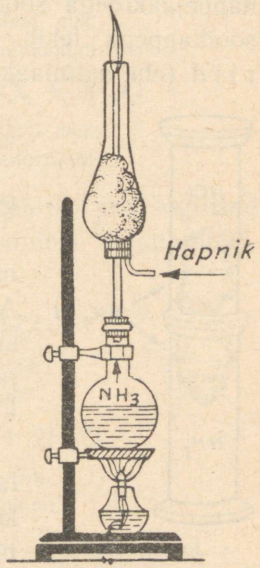
Ammoniaagi füüsilised ja keemilised omadused. Ammoniaak on terava lõhnaga, värvuseta, ligi kaks korda õhust kergem gaas. 1 liiter ammoniaaki kaalub normaalseil tingimustel 0,77 g.

Kuni —33,4°-ni jahutatult veeldub ammoniaak harilikul rõhul läbipaistvaks vedelikuks, mis tahkub —77,7° tempera-

tuuril. Vedelat ammoniaaki on võimalik alal hoida teraspudelites ka harilikul temperatuuril 6—7 at rõhul.

Õhus ammoniaak ei põle, kuid võib põleda hapnikus. Et jälgida ammoniaagi põlemist hapnikus, kasutatakse joon. 35 kujutatud seadist.

Valame kolbi kanget ammoniaagi vesilahust ja asetame kolvi suudmesse toru, millele kinnitame korgi abil lambiklaasi. Gaasipudelist juhime alt lambiklaasi hapnikujoa ja soojendame kolbi. Kui me tunneme lõhnast, et kolvist eraldub ammoniaak, lähendame toruotsale süüdatud tiku. Ammoniaak süttib ja põleb kahvatu roheka leegiga.



Joonis 35. Ammoniaagi põlemine hapnikus.

Ammoniaagi põlemisel ühineb ainult tema vesinik hapnikuga veeks, kuna lämmastik eraldub:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Et veenduda vee tekkimises, tuleb hoida leegi kohal külm klaas.

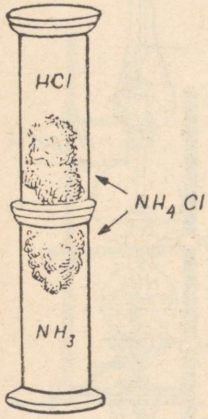
Ammoonium. Ammoniaagi vesilahusel on leelisene reaktsioon. Me teame, et leelisene reaktsioon on tingitud leeliste (NaOH, KOH jt.) olemasolust lahuses, järelikult saadakse ammoniaagi lahustumisel vees leelis. Leelis kuulub aluste klassi ja koosneb hüdroksüülist ja metalli aatomitest. Selle tähistamiseks kirjutame ammoniaagi vesilahuse tekkimise reaktsiooni järgmiselt:

$$NH_3 + HOH = NH_4OH \text{ ehk } NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

Rühm NH_4 esineb ühevalentse metalli osas. Seda rühma nimetatakse **ammooniumiks;** ta ei esine vabal kujul. Ammoni-

aagi vesilahust (NH_4OH) nimetatakse ammooniumhüdroksüüdiks.

Ammoniaak reageerib kergesti hapetega, andes soolasid. Siin tekib samuti ammooniumi (NH_4) rühm, mis annab happejääkidega soolasid. Näiteks ammoniaagi reageerimisel soolhappega tekib ammooniumi sool ammooniumkloriid (ehk salmiaak) (NH_4Cl):



Joonis 36. Amooniumkloriidi tekkimine ammoniaagi ja kloorvesiniku gaasidest.

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Ammooniumkloriidi tekkimist saab jälgida järgmise katse juures.

Täidame ühe silindri gaasilise ammoniaagiga ja teise gaasilise kloorvesinikuga. Asetame kloorvesinikuga täidetud silindri suudmega ammoniaagi silindri suudmele ja jälgime valge suitsutaolise ammooniumkloriidi (NH_4Cl) tekkimist (joon. 36).

Ammooniumi soolad. Ammooniumsooladeks nimetatakse liitaineid, mille molekulid koosnevad ühevalentsest ammooniumrühmast ja happejäägist.

Ammooniumsoolasid võib saada tavalisel viisil, ammooniumhüdroksüüdi (NH_4OH) neutraliseerimisel hapetega. Nii saadakse, näiteks, ammooniumhüdroksüüdi neutraliseerimisel soolhappega HCl ja pärast neutraliseeritud lahuse kuivaksaurutamist ammooniumkloriid, mis on soolhappe ammooniumsool.

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

ammooniumkloriid

Samal viisil saadakse ka väävel-, lämmastik-, fosfor- jt. hapete ammooniumsoolasid.

$$NH_4OH + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O$$

ammooniumnitraat ehk
lämmastikhapu ammoonium

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

ammooniumsulfaat ehk
väävelhapu ammoonium

$$3NH_4OH + H_3PO_4 = (NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$$

ammooniumfosfaat ehk
fosforhapu ammoonium

Nagu näha, on need reaktsioonid täiesti analoogilised samade hapete neutraliseerimisreaktsioonidele kaaliumhüdroksüüdiga:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

kaaliumkloriid ehk
soolhapu kaalium

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$$

kaaliumsulfaat ehk
väävelhapu kaalium

$$3KOH + H_3PO_4 = K_3PO_4 + 3H_2O$$

kaaliumfosfaat ehk
fosforhapu kaalium

Peale selle on võimalik saada ammooniumsoolasid ammoniaagi toimel hapetesse. Nii tekib ammoniaagi toimel soolhappesse ammooniumkloriid NH_4Cl:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Ka ammoniaagi ja kloorvesiniku vastastikusel toimel tekib NH_4Cl.

Lämmastikhappega annab ammoniaak ammooniumnitraadi:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Väävelhappega annab ammoniaak ammooniumsulfaadi:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Ammooniumrühma (NH_4) metallilist iseloomu kinnitab mitte üksi ammooniumsoolade, vaid ka ammoonium-amalgaami, s. t. ammooniumi ja elavhõbeda sulami olemasolu. (Amalgaamideks nimetatakse metallide sulameid elavhõbedaga.)

Ammoonium-amalgaami saamiseks valmistatakse esiti naatrium-amalgaami. Selleks valatakse portselanuhmrisse veidi elavhõbedat ja visatakse sellesse tikupea suurune tükk värskelt lõigatud metallilist naatriumi. Vajutades nuiaga naatriumi tükile, võimaldatakse tal reageerida elavhõbedaga (on võimalik järsk süttimine). Lisades veel mõni tükk naatriumi, saadakse tainataolise konsistentsiga amalgaam. Saadud naatrium-amalgaamile lisandatakse küllastunud ammooniumkloriidi lahust. Reaktsiooni tulemusena saadakse ammoonium-amalgaami koheda metallilise massina.

$$NaHg^* + NH_4Cl = NaCl + NH_4Hg$$

naatrium-amalgaam — ammoonium-amalgaam

Ammoonium-amalgaam on väga ebapüsiv ja teda on võimalik alal hoida ainult madalal temperatuuril. Harilikul temperatuuril laguneb ta ammoniaagiks, vesinikuks ja elavhõbedaks.

Ammooniumsoolade koostis ja omadused. Kõik ammooniumsoolad on tahked kristallilised ained, mis peaaegu kõik vees hästi lahustuvad. Nende lahused on soolase maitsega. Nad reageerivad kergesti hapetega, leelistega ja teiste soola-

* Amalgaamide NaHg ja NH_4Hg märkimine on võetud tingimisi, kuna nad on muutuva koostisega.

dega, kusjuures ammoonium vahetab oma koha vesiniku või metallidega.

Näiteks, kui valada ammooniumkloriidile kontsentreeritud väävelhapet, siis eraldub ka sel puhul, nagu väävelhappe toimel keedusoolasse (NaCl), kloorvesinik (HCl) ja tekib sool — $(NH_4)_2SO_4$:

$$2NH_4Cl + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2HCl \uparrow$$

Lisades ammooniumkloriidi lahusele hõbenitraati, eraldub iseloomustav hõbekloriidi sade:

$$NH_4Cl + AgNO_3 = NH_4NO_3 + AgCl \downarrow$$

Ammooniumsoolade soojendamisel leelistega eraldub ammoniaak:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH$$

tekkinud ammooniumhüdroksüüd on ebapüsiv ühend ja laguneb kohe ammoniaagiks ja veeks:

$$NH_4OH = H_2O + NH_3 \uparrow$$

Seda reaktsiooni kasutatakse ammooniumsoolade avastamiseks lahustes.

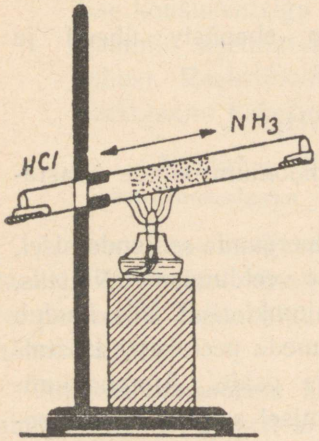
Paljud ammooniumsoolad sublimeeruvad soojendamisel, s. t. muutuvad auruks ilma vahepealse veeldumiseta. Näiteks, kui katseklaasis soojendada ammooniumkloriidi, siis lendub see, jäädes ise tahkeks, et uuesti koguneda peenikeste kristallidena katseklaasi ülemisele külmale osale. Ammooniumkloriidi sublimeerimise täpsemal uurimisel selgus, et ammooniumkloriid ei muutu lihtsalt auruks, vaid laguneb ammoniaagiks ja kloorvesinikuks. Kuna mõlemad gaasid lenduvad koos, siis ühinevad nad jahtumisel uuesti ja moodustavad jälle ammooniumkloriidi. Seega koosneb ammooniumkloriidi aur ammoniaagi ja kloorvesiniku segust.

Et näidata ammooniumkloriidi lagunemist, teostame järgmise katse (joon. 37).

Kaldu kinnitatud klaastorru asetatakse mõne sentimeetri pikkune NH_4Cl kork (ammooniumkloriid pressitakse kokku pulgakesega). Veidi allapoole korki paigutatakse NH_4Cl pulber, mida seejärel soojendatakse. Ammooniumkloriid laguneb järgmiselt:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

Ülespoole suunduv ammoniaak ja kloorvesinik on sunnitud läbima soojendamata NH_4Cl poorse massi. Ammoniaak, tungides kiiremini korgist läbi, värvib toru ülemisse ossa asetatud niiske punase lakmuspaberi siniseks. Toru alumises osas valitseb aga kloorvesiniku liig, mis värvib sinna asetatud sinise lakmuspaberi punaseks.



Joonis 37. Ammooniumkloriidi lagunemine.

Ammooniumkloriidi lagunemisele analoogiliselt lagunevad soojendamisel ka teised ammooniumsoolad. Juhul, kui soola moodustav hape on lenduv, eraldub ta koos ammoniaagiga ja ühineb temaga uuesti jahtumisel. Mittelenduvate hapete puhul eraldub soojendamisel ainult ammoniaak. Ammooniumsoolade omadust sublimeeruda kasutatakse nende puhastamisel ning eraldamisel teistest sooladest.

Ammoniaagi ja ammooniumsoolade kasutamine. Nagu öeldud, muundub ammoniaak kergesti vedelikuks, mille keemistemperatuur on —34° lähedal. Ammoniaagi veeldamiseks harilikul temperatuuril on küllalt 7—8 at

rõhust. Vedela ammoniaagi aurumisel neeldub tunduval hulgal soojust. Seda omadust kasutatakse külmetusseadmeis, mis võimaldab laialdaselt ladude ja aitade jahutamist, milledes hoitakse alal kiiresti riknevaid toiduaineid, ning jää valmistamisel.

Ammoniaagi vesilahuseid kasutatakse mitmesugustes keemiatööstuse harudes nõrga, kergelt lenduva alusena, samuti ka arstiteaduses ja koduses elus. Kuid tänapäeval tohutuis hulkades toodetud ammoniaagi peamist massi kasutatakse lämmastikhappe ja lämmastikväetiste tootmiseks. Ammooniumsoolasid kasutatakse väetisena.

Ammooniumsooladest on suurima tähtsusega väävelhapu ammoonium ehk ammooniumsulfaat [$(NH_4)_2SO_4$], mida kasutatakse suurtes hulkades väetisena. Ammooniumsulfaati saadakse ammoniaakvee neutraliseerimisel väävelhappega või NH_3 ja H_2SO_4 vahetul ühinemisel.

Soolhaput ammooniumi ehk ammooniumkloriidi (salmiaaki) (NH_4Cl) kasutatakse värvimistööstuses, sitsitrükkimisel, jootmisel ja väetisena. Sõjanduses kasutatakse ammooniumkloriidi üheks suitsutekitajaks.

Lämmastikhapu ammoonium ehk ammooniumnitraat (NH_4NO_3) kuulub mineraalväetiste koostisse ja kasutatakse mõningate lõhkeainete valmistamisel.

Hapu süsihapu ammoonium ehk ammooniumbikarbonaat (NH_4HCO_3) leiab kasutamist pärmi asendajana leivaküpsetamisel. Soojendamisel laguneb ta ammoniaagiks ja süsihappegaasiks, mis eraldudes kergitavad tainast.

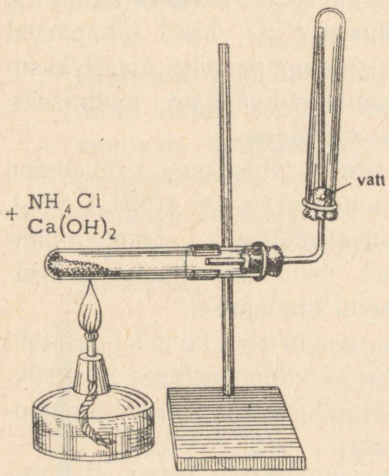
Laboratoorsed tööd.

1. töö. Ammoniaagi saamine ja tema omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, portselan-uhmer, gaasijuhtetoru, statiiv, vatt, piirituslamp, portselankauss, NH_4Cl, $Ca(OH)_2$, lakmus, fenoolftaleiin.

Töö teostamine.

1. Segage uhmris pulbrikujulist $Ca(OH)_2$ ammooniumkloriidiga, võttes kumbagi üks teelusika-täis. Nuusutage segamisel saadud segu. Asetage segu katseklaasi ja sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Asetage sellele kummuli kuiv katseklaas ja sulgege katseklaasi suue vatiga (joon. 38). Soojendage katseklaasi koos seguga nõrgalt 2—3 minutit. Katseklaas tuleb hoida kaldu, et selle suue asetseks põhjast veidi madalamal. Kui katseklaasist hakkab väljuma ammoniaaki, mida võib kindlaks teha lõhna järgi, võtke ta gaasijuhtetorult ettevaatlikult maha, kõrvaldage vatt ja sulgege katseklaasi suue kohe pöidlaga. Pistke katseklaas avaga allapoole veega täidetud portselankaussi ning võtke vee all pöial katseklaasilt ära. Jälgige vee tungimist katseklaasi. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Seletage, miks tungib vesi katseklaasi.



Joonis 38. Ammoniaagi saamine.

2. Kui vee tungimine katseklaasi on lõppenud, sulgege katseklaasi suue vee all uuesti pöidlaga, võtke katseklaas ühes temasse tunginud vedelikuga veest välja, jaotage katseklaasis olev vedelik kahte ossa ja määrake vedeliku reaktsioon ühes osas lakmuspaberiga ja teises osas fenoolftaleiiniga. Mis toimub? Missugusesse ühendite klassi kuulub saadud vedelik? Kirjutage ammoniaagi veega ühinemise reaktsioon.

2. töö. Ammooniumsoolad ja nende omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, portselankauss, klaastoru ja klaaspulk, ammoniaagi vesilahus, soolhappe lahus, lakmus, kontsentreeritud HCl ja HNO_3; $FeCl_3$, NaOH, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$ ja NH_4HCO_3 lahused.

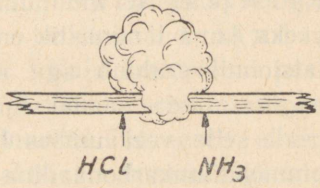
Töö teostamine.

1. Valage portselankaussi pool katseklaasitäit ammoniaagi vesilahust.

Kastke lahusesse punase lakmuspaberi ots ja lisage teisest katseklaasist klaastoru abil tilkhaaval soolhappe lahust. Segage kausis olevat lahust kogu aeg klaaspulgaga. Kui reaktsioon muutub neutraalseks, siis katkestage happe lisandamine ja aurutage lahus välja kuni kristallide tekkimiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugune aine saadi ja missugusesse ühendite klassi ta kuulub?

2. Laske kauss ära jahtuda, võtke veidi saadud ainet katseklaasi ja soojendage seda kohas, kus asub aine. Jälgige, mis toimub ainega. Mida saab täheldada katseklaasi külmades kohtades? Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugused ained tekkisid selle reaktsiooni tulemusena? Kuidas niisugust nähtust nimetatakse?

3. Võtke kaks puhast klaaspulka. Kastke üks nendest kontsentreeritud soolhappesse ja teine kontsentreeritud ammoniaagi vesilahusesse. Lähendage pulgakesi teineteisele nii, et nad kokku ei puutuks. Pange tähele iseloomustava valge suitsu — ammooniumsoola osakeste tekkimist.



Joonis 39. Ammooniumkloriidi tekkimine.

Korrake sama katse, võttes soolhappe asemel kontsentreeritud lämmastikhappe. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugused ained selle juures tekivad ja missugusesse ühendite klassi nad kuuluvad?

4. Valage katseklaasi veidi $FeCl_3$ lahust ja lisage sellele mõni tilk NaOH lahust. Mis toimub?

Teostage sama katse, asendades NaOH ammoniaagiga. Mis toimub? Võrrelge ammoniaagi ja NaOH toimet. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

5. Katseklaasi, mis sisaldab NH_4Cl lahust, lisage NaOH lahust ja ajage vedelik keema. Tehke lõhna järgi kindlaks ammoniaagi tekkimine ja kontrollige seda niisutatud punase lakmuspaberiga. Kirjutage reaktsiooni võrrand teades, et teisteks reaktsiooni produktideks on naatriumi sool ja vesi.

Teostage samasugune katse ka sooladega: NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ ja $(NH_4)_2CO_3$. Tehke järeldus; mispärast võib lugeda leelist ammoniaagi reaktiiviks. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

6. Võtke katseklaasi veidi süsihaput ammooniumi [$(NH_4)_2CO_3$] ja soojendaga seda kuni soola täieliku lendumiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand ja seletage, mispärast sool lendub.

7. Teostage sama ka hapu süsihapu ammooniumiga (NH_4HCO_3). Kir-

jutage reaktsiooni võrrand ja seletage, mispärast antud soola kasutatakse kondiitrisaaduste valmistamisel.

8. Lähtudes teostatud katsetest, andke ammooniumi rühma ja ammooniumsoolade iseloomustus.

Ammoniaagi tootmine. Kuni XX sajandi alguseni olid ammoniaagi ainukeseks saamisallikaks kivisõe ja teiste kütuste kuivdestillatsiooni (utmise) gaasid.

Kuivdestillatsiooniks nimetatakse aine lagundamist kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta. Kaevandatava kütuse mitmesuguseis liikides — kivisöes, pruunsöes, turbas ja põlevkivis leidub alati teatud hulk seotud lämmastikku (kuni $2^1/_2\%$). Kütuse põlemisel muundub süsinik süsihappegaasiks ja vesinik veeks, kuna lämmastik eraldub õhku vabal kujul. Kuivdestillatsioonil eraldub aga umbes 15% lämmastikust ammoniaagina, mida saadakse ammoniaakveena. Viimases leidub peale selle veel umbes 15% ammooniumsoolasid, peamiselt ammooniumkarbonaadina $[(NH_4)_2CO_3]$. Ammoniaakveest saadakse ammoniaaki ja tema soolasid.

XX sajandi algul leiutati ka teisi meetodeid ammoniaagi tehniliseks saamiseks, mis põhinesid õhulämmastiku kinnistamisel ühenditesse. Esimene nendest meetoditest põhineb kaltsiumtsüaanamiidi lagunemisel vee toimel.

K a l t s i u m t s ü a a n a m i i d on tahke aine koostisega $CaCN_2$. Veeauru toimel laguneb kaltsiumtsüaanamiid 110° kuni 115° temperatuuril ja 6 at rõhul kergesti kaltsiumkarbonaadiks ja ammoniaagiks:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3 \uparrow$$

Kaltsiumtsüaanamiidi saadakse lämmastiku juhtimisel üle hõõguva kaltsiumkarbiidi (CaC_2), mida omakorda saadakse kustutamata lubja ja söe kuumutamisel elektriahjus:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$
$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Saadud kaltsiumtsüaanamiidi kasutatakse mitte ainult ammoniaagi saamiseks, vaid ka suurepärase väetisena.

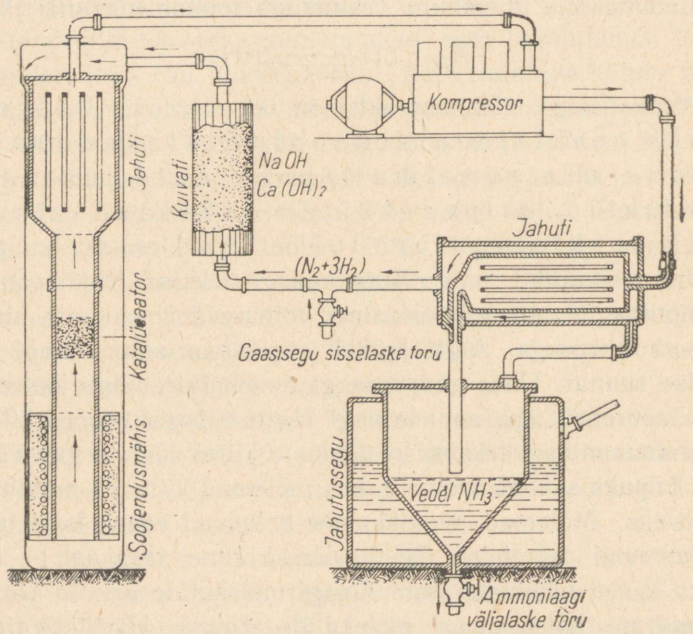
Teine tähtis ammoniaagi saamise meetod põhineb ammoniaagi sünteesil lämmastikust ja vesinikust. Tänapäeval kasutatakse seda meetodit kui kõige tõhusamat NSV Liidus ja ka teistes maades.

Lämmastiku ühinemine vesinikuga toimub võrrandi järgi:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Ammoniaagi tekkimisreaktsioon on pöörduv. Pöörduvaiks reaktsioonideks nimetatakse reaktsioone, mis ei toimu lõpuni, vaid justnagu peatuksid, niipea kui on tekkinud kindel hulk reaktsiooniprodukte. Kuid reaktsiooni peatumine on ainult näiv. Ammoniaagi tekkimisreaktsioon ja ammoniaagi lagunemisreaktsioon toimuvad üheaegselt, ainult erineva kiirusega. Algul areneb reaktsioon ammoniaagi tekkimise suunas. Ühes ammoniaagi molekulide hulga kasvamisega suureneb aga ammoniaagi lagunemisreaktsiooni kiirus, kuna ammoniaagi tekkimisreaktsiooni kiirus järk-järgult väheneb. Lõpuks saabub moment, kus mõlemad kiirused muutuvad võrdseiks. Mõlemad reaktsioonid arenevad edasi, kuid tasakaalustavad teineteist. Tekib dünaamiline tasakaal — ajaühiku kestel tekkivate ammoniaagi molekulide arv on võrdne lagunevate ammoniaagi molekulide arvuga. Harilikes tingimustes (harilikul temperatuuril ja atmosfäärsel rõhul) toimub lämmastiku ja vesiniku vaheline reaktsioon sedavõrd aeglaselt, et ei suudeta segus kindlaks teha isegi ammoniaagi jälgi. Ammoniaaki võib avastada segus ainult 200° temperatuuril. Ammoniaagi saagis sellistel tingimustel võrdub 15%-ga, kuid NH_3 tekkimisreaktsiooni kiirus on äärmiselt väike. Kõrgemail temperatuuridel nihkub aga reaktsiooni tasakaal vasakule, s. t. tugevneb ammoniaagi lagunemisreaktsioon, mille tõttu

saadakse ainult ammoniaagi jälgi. Ammoniaagi saagis 500° temperatuuril on 0,12 %. Et saada suuremat ammoniaagi saagist, peaks reaktsioon toimuma madalal temperatuuril, kuid madalail temperatuuridel on tekkimisreaktsiooni kiirus jälle äärmiselt väike. Temperatuuri tõstmisega on võimalik suuren-



Joonis 39-a. Ammoniaagi sünteesi tööstusliku seadme skeem.

Lämmastiku-vesiniku segu (1 ruumala lämmastikku + 3 ruumala vesinikku) juhitakse sisselaskeventiili kaudu katalüsaatorile, kus lämmastik ja vesinik osaliselt ühinevad ammoniaagiks. Gaasisegu, mis sisaldab teatud hulga ammoniaaki, suunatakse kogujasse, kus ammoniaaki tugevasti jahutatakse ja veeldatakse (mõnedes süsteemides absorbeeritakse ammoniaak vee poolt). Reageerimata lämmastiku-vesiniku segu juhitakse jälle katalüsaatorile, kus toimub uuesti nende gaaside osaline ühinemine ammoniaagiks jne. kuni lämmastiku-vesiniku segu praktilise tühjaksammutamiseni.

dada reaktsiooni kiirust, kuid siis muutub ammoniaagi hulk jälle tähtsusetult väikeseks.

Visa töö tulemusena leidis Haber oma kaastöölistega väljapääsu sellest «nõiaringist». Väljapääsu vahendiks oli 1) katalüsaatori rakendamine ja 2) rõhu suurendamine.

Mis puutub katalüsaatoritesse, siis ei avalda isegi kõige aktiivsemad nendest märgatavat kiirendavat mõju reaktsiooni kiirusele madalail temperatuuridel. Otsustava tähtsusega on rõhu suurendamine.

Rõhu suurendamine võimaldab teostada reaktsiooni kõrgel temperatuuril, kuna sel puhul suureneb tekkimireaktsiooni kiirus ja katalüsaator muutub aktiivsemaks, ühtlasi suureneb ka ammoniaagi saagis. Peale selle lähendab suurenenud rõhk gaasi molekule üksteisele, mis juba iseenesest suurendab reaktsiooni kiirust.

Haberi meetodil teostub ammoniaagi süntees 500—600° temperatuuril ja 200 at rõhul. Sünteesil Casale' meetodil, mis on Haberi meetodi teisendiks, tõstetakse rõhk kuni 800 at. See meetod on tänapäeval kõige levinum.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse ammoniaaki laboratooriumis ja tööstuses?
2. Missuguse ainena esineb ammoniaak vesilahuses?
3. Kuidas saadakse amooniumsoolasid?
4. Mis sünnib leelise toimel ammooniumsooladesse?
5. Kuidas tõestatakse, et ammooniumkloriidi aurud koosnevad ammoniaagi ja kloorvesiniku segust?
6. Kui palju NH_4Cl ja kustutamata lupja läheb tarvis 5 g ammoniaagi saamiseks?
7. Kui palju ammoniaaki on tarvis 10 g 20%-se väävelhappe neutraliseerimiseks ja kui palju ammooniumsulfaati sel puhul saadakse?
8. Kirjutage reaktsiooni võrrandid, mis toimuvad a) ammooniumnitraadi ja väävelhappe, b) ammooniumjodiidi ja hõbenitraadi ning c) ammooniumsulfaadi ja baariumhüdroksüüdi reageerimisel.
9. Kuidas saab vahet teha salmiaagi ja keedusoola vahel?

10. Missugune ammooniumkloriidi kogus tuleb võtta selleks, et temast saada 5,6 liitrit ammoniaaki (normaaltingimustel)?

11. Kui palju ammoniaaki (kaalu järgi) tuleb lahustada vees selleks, et saada väävelhappe toimel sellesse lahusesse 528 g ammooniumsulfaati?

12. Kui raud(III)kloriidi ($FeCl_3$) lahusele lisada ammoniaagi vesilahust, siis tekib sade. Missugune aine sadenes välja? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Lämmastiku ühendid hapnikuga.

Lämmastik tekitab hapnikuga viis oksüüdi. Neid kõiki on võimalik saada lämmastikhappest ja tema sooladest.

N_2O_5 — lämmastikhappe anhüdriid ehk lämmastikpentoksüüd on tahke kristalliline aine, mis veega ühinedes annab lämmastikhappe.

NO_2 — lämmastikdioksüüd (lämmastik-kahelishapend) on punakaspruun gaas.

N_2O_3 — lämmastikushappe anhüdriid ehk lämmastiktrioksüüd. Tuntakse ainult madalal temperatuuril tumesinise vedelikuna. Temale vastab lämmastikushape.

NO — lämmastikoksüüd (lämmastikhapend) on värvuseta gaas.

N_2O — dilämmastikoksüüd (lämmastik-alahapend) on värvuseta gaas.

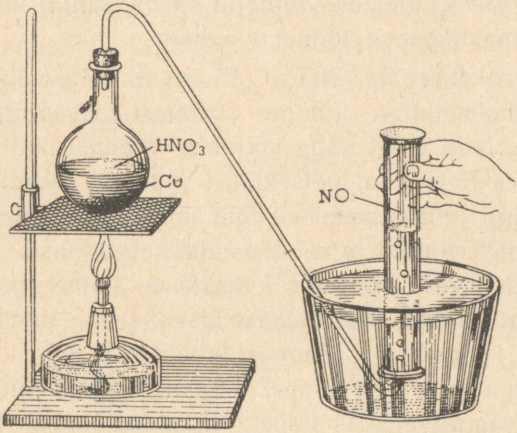
Tähtsamad lämmastiku oksüüdid on lämmastikoksüüd (NO) ja lämmastikdioksüüd (NO_2).

K a t s e. Asetame katseklaasi (joon. 40) tükike vaske ja valame sinna tugevasti lahjendatud lämmastikhapet. Sulgeme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Kui katseklaasist algab tugev gaasi eraldumine, kogume teda vee all 2—3 katseklaasitäit. Katseklaasi koguneb värvuseta gaas — see ongi lämmastikoksüüd (NO).

Sulgeme katseklaasi, millesse on kogutud NO, vee all pöidlaga ja võtame veest välja. Pöörame katseklaasi avaga ülespoole ja avame ta.

Vaadates läbi gaasiga täidetud katseklaasi valgele paberile võib tähele panna, kuidas gaas pruunistub ja pruunide pilvedena katseklaasist väljub. See on tekkinud lämmastikdioksüüd (NO_2).

Lämmastikoksüüd NO. Lämmastikoksüüd (NO) on värvuseta, vees vähe lahustuv gaas. Ta ei moodusta veega happeid.



Joonis 40. Lämmastikoksüüdi saamine.

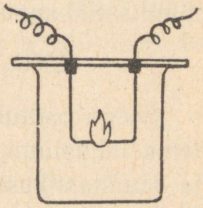
Seetõttu lämmastikoksüüd ei ole happe anhüdriidiks. Ühineb harilikul temperatuuril hapnikuga pruuniks lämmastikdioksüüdiks (NO_2):

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Lämmastik ühineb hapnikuga lämmastikoksüüdiks (NO) elektrisädeme läbimisel nende segust:

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

Paigutame suurde purki (joon. 41) traadiotsad, mis on ühendatud elektrisädemeid andva seadisega (induktoriga). Traadiotste vahel tekib kollane leek, see on



Joonis 41. Lämmastiku põlemine hapnikus.

õhuhapnikus põleva lämmastiku leek. Mõne aja pärast pruunistub purgis olev õhk tekkinud lämmastikdioksüüdi (NO_2) tõttu. Lämmastiku põlemine on endotermiline reaktsioon ja kestab ainult niikaua, kuni reaktsiooniks vajalik soojus väljastpoolt elektrisädemetega juurde voolab.

Lämmastikoksüüdi on võimalik saada puhtal kujul lahjendatud lämmastikhappe toimel vasesse.

Lämmastikdioksüüd NO_2. Et veidi täpsemalt tutvuda lämmastikdioksüüdiga, juhime lämmastikoksüüdiga täidetud katseklaasi, teda veest välja võtmata, ettevaatlikult ja väikestes kogustes hapnikku, katseklaasi pidevalt loksutades. Uue hapnikuhulga juurdelisamisel võib täheldada pruuni lämmastikdioksüüdi tekkimist ja vee tõusmist katseklaasis, kuni katseklaas täitub üleni. Pöörame katseklaasi ümber ja lisandame sinist lakmuslahust; katseklaasi sisu värvub punaseks.

Sellest järgneb, et lämmastikdioksüüd, lahustudes vees, ühineb veega ja annab happe. Lämmastikdioksüüdi ühinemisel veega saadakse kaks hapet: lämmastikhapet (HNO_3) ja lämmastikushapet (HNO_2).

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

See reaktsioon on suure tehnilise tähtsusega ja seda kasutatakse lämmastikhappe saamisel.

Lämmastikdioksüüd annab leelistega lämmastikus- ja lämmastikhappe soolasid:

$$2NO_2 + 2KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$$

Seega osutub lämmastikdioksüüd anhüdriidiks; kuna aga tema lahustumisel vees moodustub kaks hapet — lämmastik- ja lämmastikushape, nimetatakse teda sega-anhüdriidiks.

Lämmastikdioksüüd on erilise lõhnaga, õhust raskem pruun gaas. Jahutamisel muutub ta heledamaks ja veeldub kollaseks vedelikuks, mis tardub —10° temperatuuril vär-

vusetuks kristalliliseks massiks. Soojendamisel muutub vedel lämmastikdioksüüd aina kollasemaks ja kollasemaks ja hakkab +21° temperatuuril keema, muutudes punakaspruuniks gaasiks.

Lämmastikdioksüüdi värvuse muutumine sõltuvalt temperatuurist on tingitud tema molekuli koostise muutumisest. Vedela lämmastikdioksüüdi molekulkaalu määramisel selgus, et tema molekuli koostis on N_2O_4. Soojendamisel dissotsieerub ehk laguneb saadud aine:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Täielik dissotsiatsioon toimub temperatuuril +140°, temperatuuridel +140°-st kuni +21°-ni on meil tegemist lämmastikdioksüüdi NO_2 ja tema polümeeri N_2O_4 seguga. Temperatuuril —10° koosneb aine eranditult N_2O_4 molekulidest:

N_2O_4	$\rightleftarrows$	$2NO_2$
100%		100%
temp. —10°		temp. +140°

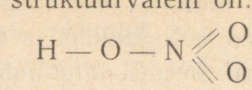
Lämmastikdioksüüd on äärmiselt tugev hapendaja. Paljud ained põlevad lämmastikdioksüüdis, võttes temalt hapniku ära. Lämmastikdioksüüd hapendab väävlishapendit vee juuresolekul väävelhappeks, millele on rajatud väävelhappe saamine kamber- ja tornmenetlusel.

Lämmastikdioksüüd on üsna mürgine. Tema sissehingamine põhjustab hingamisteede tugevat ärritust ja võib lõppeda mürgitussurmaga.

5. Lämmastikhape.

Lämmastikhappe (HNO_3) saamine ja omadused. Tähtsaimaks lämmastiku hapnikühendiks on lämmastikhape (HNO_3), millele vastab lämmastikhappe anhüdriid (N_2O_5).

Lämmastikhappe struktuurvalem on:



Oma füüsiliste omaduste poolest on lämmastikhape iseloomuliku terava lõhnaga vedelik, erikaaluga 1,53; ta keemistemperatuur on 86°. Kuna lämmastikhape on lenduv, siis võib teda (nagu iga lenduvat hapet) saada kontsentreeritud väävelhappe toimel lämmastikhappe sooladesse.

Nõrgal soojendamisel tekib reaktsioonil hapu sool — naatriumbisulfaat:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3\uparrow$$

Kõrgemal temperatuuril reageerib tekkinud naatriumbisulfaat teise naatriumnitraadi molekuliga, moodustades normaalse soola:

$$NaNO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3\uparrow$$

Liites mõlemad võrrandid saame reaktsiooni summaarse võrrandi:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = [NaHSO_4] + HNO_3$$
$$[NaHSO_4] + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3$$

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

Suurema lämmastikhappe hulga saamiseks toimetatakse katse kolvis ja tekkinud lämmastikhape kogutakse teises, veega jahutatud kolvis (joon. 42).

Lämmastikhapet ei saada mitte värvuseta, vaid kollaka vedelikuna, mis on tingitud lämmastikhappe osalisest lagunemisest keetmisel. Lagunemisel eraldub pruun lämmastikdioksüüd, mis lahustudes lämmastikhappes värvib teda kollaseks:

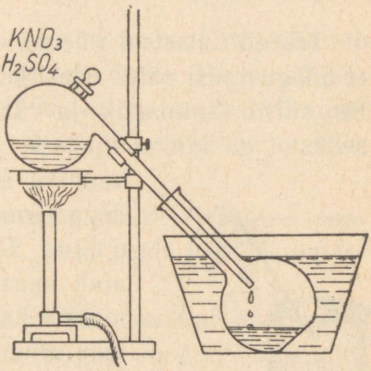
$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Lämmastikhape laguneb mitte ainult soojendamisel, vaid

ka valguse toimel. Sellest ongi tingitud kontsentreeritud lämmastikhappe kollakas värvus.

Kontsentreeritud lämmastikhape suitseb õhus, kuna lämmastikhappe aurude ühinemisel õhus oleva niiskusega tekivad pisimad lahuse tilgad.

Kontsentreeritud lämmastikhape lagundab kiiresti orgaanilisi aineid. Kontsentreeritud lämmastikhappe tilk tekitab käele sattudes kollase pleki, isegi siis, kui käed kohe puhtaks pestakse; maha pesemata jäänud hape võib nahale tekitada haava. Sellest järeldame, et lämmastikhape on väga energiline hape.



Joonis 42. Seadis lämmastikhappe saamiseks laboratooriumis.

Et lämmastikhape on happeliste omadustega, siis reageerib ta aluseliste hapenditega, alustega ja sooladega, tekitades lämmastikhapusid soolasid ehk nitraate:

$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2$$

Lämmastikhape hapendajana. Lämmastikhappe hapendav toime ilmneb järgmistes katsetes:

K a t s e 1. Kui tilgutada värvitud riidele tilk lämmastikhapet, siis tekib hele plekk. Järelikult valastab lämmastikhape värvi.

K a t s e 2. Kui soojendada katseklaasis kontsentreeritud lämmastikhapet ja puudutada hõõguva pirruga happe pinda, siis hõõguv süsi põleb happes eredalt.

K a t s e 3. Kui valada väikesesse portselankaussi võrdsed hulgad lämmastikhapet ja väävelhapet, asetada kauss kõrgesse nõusse ning seejärel tilgutada sellele segule pipeti abil tärpentiini, siis iga tilk süttib kerge plahvatusega ja põleb pika leegiga (joon. 43).

Tehtud katsetest näeme, et lämmastikhape valastab värvi, et hõõguv süsi põleb edasi keevas lämmastikhappes, et tärpentiin süttib lämmastik- ja väävelhappe segus. See on tingitud sellest, et lämmastikhape annab lagunedes kergesti oma hapniku ära teistele ainetele. Teiste sõnadega, lämmastikhape on t u g e v h a p e n d a j a. Ühe aine hapendumisega käib aga alati kaasas teise aine taandamine. Sama toimub ka lämmastikhappega: hapendades teisi aineid, taandub ta seejuures ise. Metallide lahustumine lämmastikhappes on hapendumise-taandumise nähtus. Lämmastikhappe eriline toime metallidesse on seletatav tema hapendavate omadustega.



Joonis 43. Tärpentiini süttimine lämmastikhappes.

Kõik metallid peale plaatina ja kulla lahustuvad lämmastikhappes. Metallide lahustuvus hapetes oleneb happe kontsentratsioonist.

K o n t s e n t r e e r i t u d lämmastikhappe ja vase vahel toimub järgmine reaktsioon: esmalt hapendub vask lämmastikhappe toimel vaskoksüüdiks, kusjuures tekib samaaegselt lämmastikdioksüüd ja vesi:

$$1)\ Cu + 2HNO_3 = [CuO] + 2NO_2 + H_2O$$

Seejärel annab tekkinud vaskoksüüd lämmastikhappe liiaga lämmastikhapu vase(II) ja vee:

$$2)\ [CuO] + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Kahe võrrandi asemel võime reaktsioone väljendada ühe võrrandiga (summeeritult):

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

(Reaktsiooni vaheproduktide valemid on asetatud nurgelistesse sulgudesse.)

Lämmastikhapu vask on sinise värvusega sool, mis muutub segus pruuni lämmastikdioksüüdiga roheliseks. Veega lahjendamisel reageerib lämmastikdioksüüd sellega, andes värvusetuid aineid (HNO_3 ja HNO_2), ning lämmastikhapu vase sinine värvus tuleb nähtavale.

L a h j e n d a t u d lämmastikhappe toimel vasesse saadakse samuti lämmastikhapu vask, kuid peale selle lämmastikoksüüdi ja vett.

See reaktsioon on analoogiline kontsentreeritud lämmastikhappe toimele vasesse ja toimub allpool toodud võrrandite kohaselt:

1. Vase hapendumine lahjendatud lämmastikhappe toimel:

$$3Cu + 2HNO_3 = [3CuO] + 2NO + H_2O$$

2. Vaskoksüüdi lahustumine lämmastikhappe liias:

$$[3CuO] + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Kahe võrrandi asemel võime reaktsiooni väljendada järgmiselt:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Kontsentreeritud HNO_3-es ei lahustu raud, alumiinium ega nikkel.

Seletatav on see sellega, et nende metallide pinnal moodustub õhuke oksüüdikiht, mis kaitseb metalli edasise happe toime eest. Nimetatud metallid on p a s s i i v s e d lämmastikhappe suhtes.

Raua ja alumiiniumi passiivsust kasutatakse keemilise metallaparatuuri valmistamisel töödeks lämmastikhappega.

Segu, mis koosneb ühest ruumalast lämmastikhappest ja kolmest ruumalast soolhappest, nimetatakse kuningveeks. Kuningvesi lahustab kulda ja plaatinat.

Kuningvee lahustav toime kullasse ja plaatinasse põhineb lämmastikhappe hapendavail omadustel. Lämmastikhappe ja soolhappe kokkuvalamisel ühineb lämmastikhappe hapnik soolhappe vesinikuga, vabastades kloori:

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + \underset{\text{nitrosüül-kloriid}}{NOCl} + Cl_2$$

Eralduv kloor ühineb kullaga vees-lahustuvaks kuldkloriidiks ($AuCl_3$). NOCl nimetatakse nitrosüülkloriidiks.

Lämmastikhappe toimel aktiivseisse metallidesse, mis kergesti tõrjuvad hapetest vesinikku, nagu magneesium, kaltsium, tsink jt., toimub rida keerulisi reaktsioone. Saadakse lämmastikhappe soolasid ja lämmastikhappe taandumissaadusi, mis sõltuvad happe kontsentratsioonist ja temaga reageerivast metallist.

Näiteks võib tsingi lahustumist lahjendatud lämmastikhappes kujutada järgmiselt:

1. Tsingi hapendumine lahjendatud lämmastikhappe toimel:

$$4Zn + HNO_3 + [H_2O] = [4ZnO] + [NH_3]$$

2. Tsinkoksüüdi lahustumine lämmastikhappes:

$$[4ZnO] + 8HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 4H_2O$$

3. Ammoniaagi ühinemine lämmastikhappega ja lämmastikhapu ammooniumi tekkimine:

$$[NH_3] + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Eespool toodud kahe reaktsiooni liitmisel saame:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Aktiivsete metallide (Mg, Ca, Zn jt.) lahustumisel kontsentreeritud lämmastikhappes saadakse lämmastikhappe soolasid, dilämmastikoksüüd ja

vesi; näiteks toimuvad magneesiumi lahustumisel kontsentreeritud lämmastikhappes järgmised reaktsioonid:

1. Magneesiumi hapendumine lämmastikhappe toimel:

$$4Mg + 2HNO_3 = [4MgO] + N_2O + H_2O$$

2. Magneesiumoksüüdi lahustumine lämmastikhappe liias:

$$[4MgO] + 8HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + 4H_2O$$

Eespool toodud kahe reaktsiooni liitmisel saame:

$$4Mg + 10HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + 4H_2O + N_2O$$

Lämmastikhappe toime skeem metallidesse:

Lahustuvad lämmastikhappes — Ei lahustu

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

lahjendatud HNO_3 ↓ toimel eraldub NH_3

kontsentreeritud ↓ HNO_3 toimel eraldub N_2O

lahjendatud HNO_3 ↓ toimel eraldub NO

kontsentreeritud ↓ HNO_3 toimel eraldub NO_2

Lämmastikhape hapendab paljusid mittemetalle. Näiteks kontsentreeritud lämmastikhape hapendab fosforit fosforhappeks, väävlit väävelhappeks, sütt süsihappegaasiks jne.

Et selles veenduda, visake soojendatud lämmastikhappesse hõõguv süsi. Viimane põleb happes heleda leegiga, lämmastikhape ise aga laguneb, eraldades pruune aurusid:

$$C + 4HNO_3 = CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

Kokku võttes võime ütelda, et lämmastikhape on tugev hapendaja. Ta hävitab orgaanilisi aineid ning reageerib paljude metallidega ja mittemetallidega. Lämmastikhappega toimuvad hapendamis-taandamisprotsessid on üsna keerukad.

Nendel hapendusprotsessidel taandub lämmastikhape ise. Tema taandumise produktideks on järgnevas skeemis toodud ained.

$$\overset{V}{HNO_3} \rightarrow \overset{IV}{NO_2} \rightarrow \overset{III}{N_2O_3} \rightarrow \overset{II}{NO} \rightarrow \overset{I}{N_2O} \rightarrow \overset{0}{N_2} \longrightarrow \overset{III}{NH_3}$$

Skeemist nähtub, et lämmastiku valents on muutuv tema hapnikühendites, ta muutub 1 kuni 5.

Kõigest eeltoodust järgneb, et **kontsentreeritud lämmastikhappe tarvitamisel tuleb olla väga ettevaatlik.** Tuleb

1) hoiduda HNO_3 pritsmetest, sest nende toimel võib jääda pimedaks, saada nahale põletisi, läbi põletada riided;
2) hoida lämmastikhapet pimedas külmas kohas, eraldatuna põlevatest ainetest, nagu saepurust, puidulaastudest, õlgedest jne., sest vastasel korral võib tekkida tulekahi;
3) hoida lämmastikhape eemal metallesemeist, sest need roostetuvad lämmastikhappe juuresolekul.

Laboratoorne töö.

Lämmastikhappe saamine ja selle omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, pirrud, keeduklaas, portselankauss, piirituslamp, statiiv, puust klamber, gaasijuhtetoru, vase laastud, $NaNO_3$, kontsentreeritud H_2SO_4, indigo lahus, lakmus, fuksiin, soolhape, alumiiniumplekk.

Töö teostamine.

Märkus. Väävelhappega ja lämmastikhappega töötamisel olge ettevaatlik. Võib saada tugevaid, raskesti paranevaid põletushaavu.

1. Asetage katseklaasi naatriumnitraati ($NaNO_3$) ($^1/_5$ ruumalast), valage juurde nii palju kontsentreeritud H_2SO_4, et kogu naatriumnitraat oleks happega niisutatud (segage pulgakesega). Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kinnitage statiivi külge selliselt, et toru ots

ulatuks külma veega täidetud klaasi asetatud katseklaasi. Soojendage katseklaasi ettevaatlikult nii kaua, kuni vastuvõtjasse koguneb veidi lämmastikhapet. Pange tähele, kuidas lämmastikhape hävitab korki. (Joonis 44.)

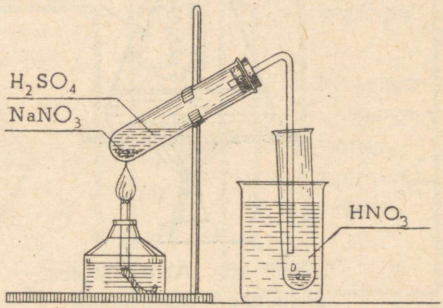
Kirjutage reaktsiooni võrrand. Andke seletus, miks tuleb väävelhappe ja naatriumnitraadi segu soojendada.

2. Kandke klaaspulga abil tilk lämmastikhapet riidele, paberile, kalingurile. Mis toimub? Tuletage lämmastikhappe omadused ja tema käsitsemise reeglid.

3. Puudutage hõõguva pirruga teie poolt saadud lämmastikhappe pinda. Jälgige pirru süttimist. Seletage seda nähtust. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Lisage mõni tilk kontsentreeritud lämmastikhapet fuksiini või indigo lahjendatud lahusele. Jälgige lahuse valastumist. Seletage, mispärast toimub valastumine.

5. Proovige lahjendatud lämmastikhappe lahust lakmuspaberiga. Tehke sama ka kontsentreeritud happega. Mis toimub? Andke seletus.



Joonis 44. Lämmastikhappe saamine.

6. Asetage alumiiniumplekk lahjendatud soolhappesse. Kui algab gaasi eraldumine, tõstke alumiiniumplekk soolhappest välja ja peske teda veega, seejärel asetage ta lühikeseks ajaks kontsentreeritud lämmastikhappesse. Võtke alumiiniumplekk lämmastikhappest välja, peske teda hästi veega ja asetage jälle soolhappesse. Jälgige lämmastikhappe «passiveerivat» mõju metallidele.

7. Pange katseklaasi mõned vase laastud ja valage sinna veidi kontsentreeritud lämmastikhapet. Soojendage kergelt. Jälgige energilist reaktsiooni vase ja lämmastikhappe vahel ning lämmastiku oksüüdide eraldumist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

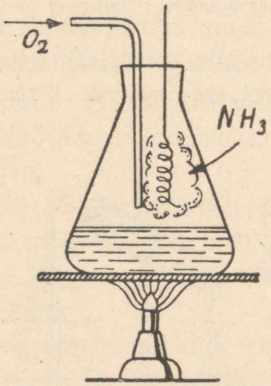
8. Kui reaktsioon on lõppenud, valage katseklaasi sisu portselankaussi veega. Täheldage lahuse värvust.

Mõni tilk saadud lahust aurutage kuivaks klaasplaadil või portselankausis. Jälgige kristallide tekkimist. Missugune sool tekkis?

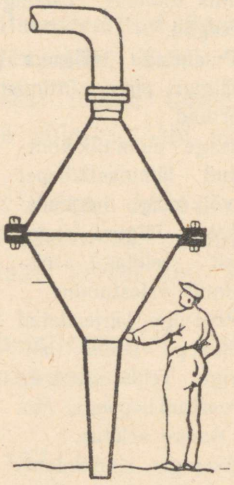
9. Teostatud katsete põhjal andke lämmastikhappe keemiline iseloomustus.

Lämmastikhappe saamine ammoniaagi hapendamisel. Lämmastikhapet võib saada ammoniaagi katalüütilisel hapendamisel õhuhapnikuga.

Lämmastikhappe saamist ammoniaagi hapendamisel selgitab järgmine katse.



Joonis 45. Ammoniaagi katalüütiline hapendamine.

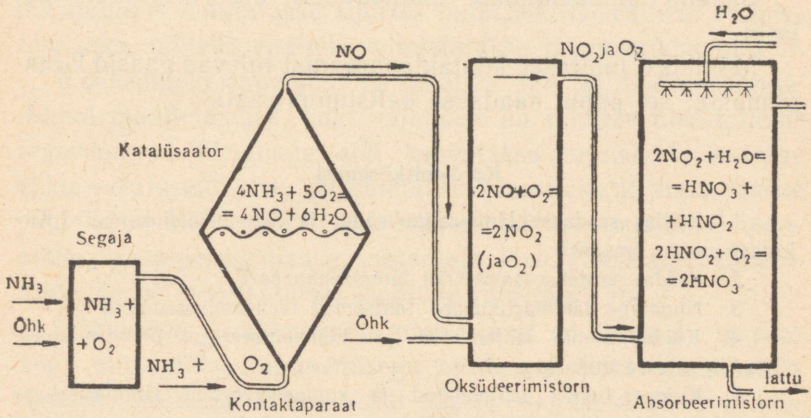


Joonis 46. Skemaatiline lõige konverterist ammoniaagi hapendamiseks.

Soojendame väikeses kolvis kontsentreeritud ammooniumhüdroksüüdi lahust (joon. 45). Kui vedelikupealne ruum on täitunud ammoniaagiga, juhime sinna toru kaudu teatud hulga hapnikku ning asetame kolvi hõõgkuuma plaatinaspiraali. Algab ammoniaagi hapendamine, reaktsioonil vabaneva soojuse toimel jätkub spiraali hõõgumine. Tekkinud lämmastikhape reageerib ammoniaagi liiaga, mille tagajärjel tekib kolvis valge suits, mis koosneb ammooniumnitraadi tahkeist osakestest.

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Tööstuses saadakse lämmastikhapet ammoniaagi ja õhu gaasilisest segust. Selleks puhutakse antud gaasiline segu kompressori abil läbi erilise kontaktaparaadi (joon. 46). Kontaktaparaat koosneb kahest põhjade poolt ühendatud koonusest, millede vahel on pinguli tõmmatud plaatinatraadist võrk katalüsaatorina. Võrk soojendatakse enne protsessi algust, edasi hoidub ta kuumendatud olekus reaktsiooni juu-



Joonis 47. Lämmastikhappe saamise skeem tööstuslikul menetlusel.

res eralduva soojuse arvel. Gaaside segu (NH_3 ja õhk) juhitakse aparaati alt. Plaatinavõrgul põleb ja hapendub ammoniaak lämmastikoksüüdiks:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Saadud lämmastikoksüüd (NO) liigub hapendamistorni, milles ta hapendub õhuhapniku toimel kuni lämmastikdioksüüdini (NO_2):

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Selle järel lämmastikdioksüüd läheb absorbeerimistorni,

kus lahustub vees, andes lämmastikhappe HNO_3 ja lämmastikushappe HNO_2 segu:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Sealsamas hapendub ka lämmastikushape õhuhapniku toimel lämmastikhappeks:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3$$

Saadud lämmastikhape pumbatakse absorbeerimistornist lattu.

Mõnikord juhitakse kontaktaparaadist tulevad gaasid lubjapiimasse; sel puhul saadakse kaltsiumnitraati.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse lämmastikoksüüdi ja lämmastikdioksüüdi? Kirjeldage nende omadusi.
2. Kuidas saadakse salpeetrist lämmastikhapet?
3. Nimetage lämmastikhappe tähtsamad taandamisproduktid.
4. Kuidas toimib lahjendatud ja kontsentreeritud lämmastikhape mitmesugustesse metallidesse?
5. Kuidas toimib lahjendatud ja kontsentreeritud lämmastikhape rauasse?
6. Milles erineb lämmastikhape teistest hapetest?
7. Missugused gaasid eralduvad (lahjendatud ja kontsentreeritud) lämmastikhappe reageerimisel vasega?
8. Millega seletub kuningvee toime kullasse? Kirjutage võrrand.
9. Kuidas toimib lämmastikhape mittemetallidesse? Tuua näiteid.
10. Kui palju 63%-list lämmastikhapet on võimalik saada 1,7 kg naatriumnitraadist?
11. Vääveldioksüüdi reageerimisel lämmastikhappega vee juuresolekul tekib NO ja H_2SO_4. Kirjutada reaktsiooni võrrand.
12. Mitu liitrit hapnikku kulutatakse 20 liitri NO muutmiseks NO_2-ks?
13. Kui palju lämmastikoksüüdi (kaaluliselt ja mahuliselt) eraldub 100 g vase reageerimisel lämmastikhappega?
14. Mitu grammi 68%-list lämmastikhapet on tarvis võtta selleks, et saada:
    a) 1 liiter molaarset lahust?

b) 5 liitrit poolemolaarset lahust?
c) 10 liitrit detsimolaarset lahust?
d) 2 liitrit kahemolaarset lahust?

15. Mitu grammi 5%-list HNO_3 on tarvis võtta 10 g NaOH neutraliseerimiseks?

16. Mitu milliliitrit poolemolaarset HNO_3 on tarvis 100 g kustutatud lubja neutraliseerimiseks?

Lämmastikhappe tähtsusest lõhkeainete tööstuses. Lämmastikhapet kulutatakse suurtes hulkades lõhkeainete valmistamiseks, millede enamik valmistatakse lämmastikhappe abil.

Lõhkeaineid valmistati ja kasutati suurtes hulkades möödunud maailmasõjas, kuid vajatakse ka inimese ülesehitavas tegevuses. Lõhkeainete abil kaevatakse tunneleid, lastakse õhku veealuseid kive, purustatakse kärestikke ja muudetakse jõed laevandatavaiks. Lõhkeainete abil kaevandatakse maapõues igasuguseid maake, mineraale, kive. Lõhkeainet kasutatakse ka põllumajanduses kändude juurimisel jne.

Lõhkeaine purustav mõju plahvatusel on seletatav ta peaaegu silmapilkse lagunemisega mitmesugusteks gaasilisteks aineteks, millega kaasas käib suurte soojushulkade vabanemine. Plahvatusel eralduva soojuse mõjul soojenenud ja paisunud gaasid toimivadki pihustavalt ja paiskavalt.

Lõhkeaineid saadakse lämmastikhappe toimel orgaanilistesse ainetesse, nagu glütseriini, tselluloosi, fenooli.

Üheks selliseks lõhkeaineks on **nitroglütseriin,** mida saadakse lämmastik- ja väävelhappe segu toimel glütseriini. Väävelhappe ülesandeks on siduda vett.

Nitroglütseriin on paks, õlitaoline vedelik, mis plahvatab mitte ainult löögist, vaid ka põrutusest. Seepärast ei tarvitata nitroglütseriini iseseisva lõhkeainena, vaid temast valmistatakse vähemtundlikke lõhkeaineid — **dünamiite.** Dünamiidid on nitroglütseriini želatiinitaolised segud mitmesuguste poorsete või pulbriliste ainetega (puidujahu, nitrotselluloos jt.).

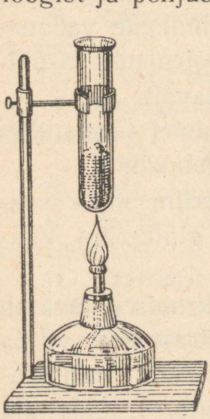
Dünamiite kasutatakse peamiselt mäetööstuses ja ehitustöödel. Dünamiidi leiutas rootslane Nobel a. 1866.

Lämmastik- ja väävelhappe segu toimel tselluloosi (vatti) saadakse nitrotselluloos, millest valmistatakse **suitsuta püssirohi.**

Suurtükimürskude täitmiseks kasutatakse **trotüüli,** mida saadakse lämmastik- ja väävelhappe segu toimel toluooli. Toluool (C_7H_8) on värvusetu vedelik, mida saadakse kivisöe tõrvast.

Mida kiiremini toimub lagunemine, seda rohkem energiat vabaneb ajaühikus, seda suurem on plahvatuse jõud ja purustav toime. Eriti tugev plahvatus, s. t. väga kiire lagunemine, toimub siis, kui ühe lõhkeainega tekitatakse plahvatus teise lõhkeaine läheduses. Sellist nähtust nimetatakse detonatsiooniks ja seda põhjustanud ainet detonaatoriks.

Tähtsaimaks detonaatoriks on **paukelavhõbe** [$Hg(ONC)_2$]. Paukelavhõbe on hallikas pulber, mida saadakse lämmastikhappe ja piirituse toimel elavhõbedasse. Ta laguneb nõrgast löögist ja põhjustab teiste ainete detonatsiooni.



Joonis 48. Söe põlemine salpeetris.

Nitraadid ja nende kasutamine. Lämmastikhappe soolasid nimetatakse **nitraatideks;** mõningaid nendest nimetatakse ka salpeetriteks. Kõik lämmastikhappe soolad on vees hästi lahustuvad.

Enamik kergete metallide (leelismetallide, kaltsiumi, baariumi, kuid mitte alumiiniumi) lämmastkhappe soolasid laguneb kuumutamisel, eraldades hapnikku ja tekitades lämmastikushappe soolasid.

Näiteks, kui puistata katseklaasi kaaliumnitraati (KNO_3) ja soojendada seni, kui ta täielikult ära sulab, siis märkame, et sulavast massist eraldub mullikestena

gaas. Uurides eralduvat gaasi hõõguva pirruga leiame, et see on hapnik. Kui sulavasse massi asetada hõõguv süsi (joon. 48), siis viimane põleb heledasti. Kui visata katseklaasi tükike väävlit, siis põleb see tormiliselt.

Kaaliumnitraat järelikult laguneb kuumutamisel ja eraldab hapnikku:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

Enamik raskete metallide (peale Ag) lämmastikhappe soolasid laguneb kuumutamisel metallide oksüüdideks, lämmastikdioksüüdiks ja hapnikuks.

Näiteks:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$
$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Kuna lämmastikhappe soolad kõrgete temperatuuride juures on ebapüsivad ja eraldavad hapnikku, siis on neil tugev hapendamise omadus. Seetõttu leiavad mõned lämmastikhappe soolad kasutamist lõhkeainete valmistamisel.

Peale selle kasutatakse paljusid lämmastikhappe soolasid väga laialdaselt mitmesugusteks rahvamajanduse tarveteks.

L ä m m a s t i k h a p u n a a t r i u m ehk naatriumnitraat ($NaNO_3$) oli veel hiljuti tšiili salpeetrina maailmas ainukeseks seotud lämmastiku saamise allikaks. $NaNO_3$ on väga hea väetusaine. Peale selle võib teda kasutada lämmastikhappe ja tema soolade tootmiseks.

L ä m m a s t i k h a p u k a a l i u m ehk kaaliumnitraat (kaalisalpeeter) (KNO_3) sarnaneb $NaNO_3$-ga. Võrreldes $NaNO_3$-ga ei ole ta hügroskoopiline, s. t. ta ei ima õhust niiskust ega kivistu.

NSV Liidus leidub kaalisalpeetri-lademeid Kesk-Aasias muistsete mahajäetud linnade ja asulate läheduses.

KNO_3 kasutatakse väetisena, liha konservimisel ja musta püssirohu valmistamisel.

Üheks vanimaks lõhkeaineks on *must püssirohi*, mida hakati XIV sajandil Euroopas laialdaselt kasutama. Must püssirohi on kaalisalpeetri, söe ja väävli segu. Püssirohu põlemisel toimub terve rida üheaegseid reaktsioone, kuid enamik temast laguneb järgmise võrrandi kohaselt:

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + 3CO_2 + N_2$$

Musta püssirohu puuduseks on tema väike purustusvõime ja suitsu tekkimine põlemisel.

Kui segada pulbritaolist kaalisalpeetrit, väävlit ja sütt hulkades, mis vastavad eespool toodud reaktsioonivõrrandile (segada tuleb paberilehel, mitte uhmris) ja süüdata saadud pulbrihunnik põleva pirruga, siis plahvatab see põlema. Püssirohu põlemisest ei võta osa õhuhapnik. Selles võib veenduda, kui asetada püssirohi süsihappegaasiga (CO_2) täidetud purki; puudutades teda hõõguva traadiotsaga, plahvatab ta samuti põlema kui õhu käes, kuigi CO_2 ei võimalda põlemist.

Lämmastikhaput kaltsiumi ehk kaltsiumnitraati [$Ca(NO_3)_2$] saadakse lämmastikhappe neutraliseerimisel lubjaga ja kasutatakse väetisena (kaltsiumsalpeeter):

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Hõbenitraati ($AgNO_3$) tarvitatakse arstimina (põrgukivi), fotograafias, galvanoplastikas ja laboratoorseil töödel.

Kordamisküsimusi.

1. Kus leidub lämmastikhappe soolasid ja milliseid neist tarvitatakse?
2. Mille poolest erineb kaaliumnitraadi lagunemine kuumutamisel seatinanitraadi lagunemisest?

3. Missuguseid lõhkeaineid tunnete?

4. Millel põhineb lõhkeainete toime?

5. Kuidas tõestate, et must püssirohi koosneb kaalisalpeetri, väävli ja söe segust? Andke täpne seletus.

6. Missugune allpool nimetatud väetistest on kõige lämmastikurikkam: kaalisalpeeter, tšiili salpeeter, kaltsiumsalpeeter või ammooniumsalpeeter?

7. Mitu kg 25%-list ammoniaagi vesilahust on tarvis võtta 3 kg 68%-lise lämmastikhappe neutraliseerimiseks? Määrata saadud soola kaal.

8. Kui palju on tarvis võtta 68%-list lämmastikhapet, et saada 10 kg kaltsiumsalpeetrit?

9. Arvutada, missuguse ruumalaga on normaaltingimustes gaasid, mis tekivad 100 g musta püssirohu põlemisel.

Laboratoorne töö.

Lämmastikhappe soolade omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, hoideklamber, statiiv, pirrud, kauss liivaga, paber, KNO_3, puusüsi, väävel, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, kaalud, kaaluvihid.

Töö teostamine.

1. Puistake katseklaasi noa otsa täis kaalisalpeetrit (KNO_3), asetage katseklaas hoideklambrisse ja soojendage. Kui salpeeter on sulanud ja hakkab keema, võtke tiiglitangidega hernetera suurune tükk puusütt ja visake sulanud salpeetrisse. Jälgige söe energilist põlemist. Millest on see nähtus tingitud? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Korrake sama katse väävliga. Võtke hernetera suurune tükike väävlit ja heitke see sulasse salpeetrisse.

Märkus. Väävli reageerimisel salpeetriga eraldub nii palju soojust, et mõnikord sulab isegi katseklaas. Seepärast tuleb asetada katseklaasi alla kauss liivaga.

Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Puistake katseklaasi veidi $Pb(NO_3)_2$, haarake hoideklambrisse ja kuumutage. Niipea kui sool hakkab lagunema, pistke katseklaasi hõõguv pird. Jälgige pirru süttimist. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

4. Teostage sama katse ka $Cu(NO_3)_2$-ga ja kirjutage reaktsiooni võrrandid.

6. Seotud lämmastiku tähtsusest taimede ja loomade elus.

Lämmastiku ringkäik. Lämmastik on elusate loomsete ja taimsete organismide hädavajalikuks kooste-osaks, kuna elavate organismide rakkudes leiduv valk sisaldab lämmastikku.

Inimesed ja loomad pole suutelised valke valmistama ja omandavad neid kas otseselt taimedelt või kaudselt loomade lihana, sest osa valkudest siirdub taimedest rohusööjate loomade organismi ning sealt lihana jälle inimeste ja lihasööjate loomade organismi.

Kuidas hangivad taimed neile tarvilikku lämmastikku? Enamik taimi ei saa kasutada õhus olevat lämmastikku, nad võivad elada ja kasvada ainult siis, kui nad saavad omandada lämmastikku keemiliste ühendite — salpeetrite KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ ja NH_4NO_3 näol. Need soolad on tavaliselt lahustunud pinnasevees, kust taimed neid juurte abil omandavad ja taimekehas neile vajalikeks lämmastiku ühenditeks ümber töötavad.

Lämmastiku ühenditest vaesel pinnasel kasvavad taimed muutuvad kiduraiks ja hukkuvad kiiresti, vaatamata sellele, et neid ümbritseb lämmastikku sisaldav õhk. Vastupidi sellele, on võimalik taimi kasvatada vees, mis sisaldab vajalikke soolasid, nende hulgas ka salpeetrit. Sellised mullata kasvavad taimed arenevad normaalselt, õitsevad ja kannavad vilja. Kuid salpeetrita lahuses taimed hukkuvad. Seega võivad taimed omandada lämmastikku ainult ühendite — salpeetri või ammooniumsoolade näol. Salpeeter esineb tühistes hulkades igal pool ja teda leidub iga taimekasvuga kaetud pinnases. Salpeetri olemasolu pinnases, vaatamata tema heale lahustuvusele vees, on seletatav sellega, et teda tekib pidevalt juurde mõningate bakterite tegevuse tõttu.

Loomade ja taimede koostisse kuuluvad lämmastikku sisal-

davad ained — valgud kõdunevad peale organismi surma kõdunemisbakterite toimel, mis muundavad valgu lämmastiku ammoniaagiks (NH_3) ja osaliselt vabaks lämmastikuks (N_2). Samuti kõdunevad ka loomade organismide valguvabad jäätmed; nende hulgas on esikohal kusiaine [$CO(NH_2)_2$], mis tekib loomsetes organismides leiduva valgu lagunemisel. Bakterite toimel tekib kusiainest samuti ammoniaak, seetõttu tunneme ammoniaagi teravat lõhna igal pool, kuhu on kogunenud loomade ja inimeste väljaheiteid, näiteks tallides, lautades, käimlates jne.

Kõiki neid protsesse, millede tagajärjel orgaanilistes ainetes leiduv lämmastik muutub lõppude lõpuks ammoniaagiks, tuntakse üldiselt ammoniseerumise nime all. Osa ammoniaagist lendub õhku, kuid suurem osa peetakse pinnases kinni. Kinnipeetud ammoniaak hapendub õhuhapniku arvel eriliste bakterite, nn. nitrifitseerivate bakterite toimel. Ühed nendest — nn. nitritbakterid hapendavad ammoniaagi lämmastikushappeks:

$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O$$

Teised — nitraatbakterid hapendavad lämmastikushapet lämmastikhappeks:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3$$

Tekkinud lämmastikhape reageerib pinnases olevate süsihappe sooladega ja muudab neid nitraatideks:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Pinnases toimuvat ammoniaagi hapendumisprotsessi nimetatakse nitrifitseerimiseks.

Nitrifitseerimisprotsess toimub pinnases ja vees ning tugevneb eriti soojal aastaajal. Nitrifitseerivate bakterite töö toimel on tekkinud kõik salpeetrilademed.

Niiviisi osutub loomade ja taimede organismide lämmastik üleviiduks anorgaanilisteks ühenditeks, mille näol kasutavad teda taimed. Taimede organismis muutub ta uuesti keerulise koostisega valkudeks.

Kuid mitte kogu taimede ja loomade kehas olev lämmastik ei pöördu pinnasesse tagasi nitraatide näol, teatud osa temast eraldub lagunemisel õhku. Peale selle lahustab vesi osa pinnases olevaist nitraatidest ja kannab nad edasi jõgedesse ja meredesse, kust neil pole tagasipöördumist pinnasesse. Ka tulekahjude puhul eraldub osa taimede lämmastikust õhku. Ning lõpuks on olemas ka baktereid, mis mitteküllaldasel õhu juurdevoolul pinnasesse ja rikkalikul toitumisel orgaaniliste ainetega võivad lagundada nitraate ja neid taandada vabaks lämmastikuks (N_2). Selliste bakterite tegevust tuntakse denitrifikatsiooni nime all ja nad põhjustavad taimedele kasutatavate lämmastiku soolade muutumist neile kasutamatuks vabaks lämmastikuks.

Seega ei pöördu mitte kogu surnud taimede koostisse kuuluv lämmastik pinnasesse tagasi. Osa lämmastikust eraldub vabal kujul ja kaotab oma tähtsuse taimedele. Kuid looduses on ka protsesse, mis asendavad lämmastiku kadu.

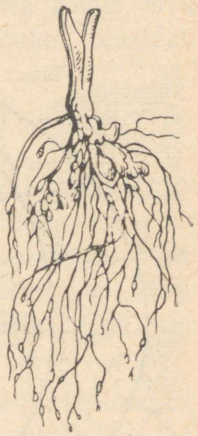
Üheks pinnase lämmastikuga rikastajaks on äike. Atmosfäärsete elektrilaengute lahenduse! tekib alati teatud hulk lämmastiku hapendeid, mis veega ühinedes annavad lämmastikhapet. Teda leidub vihmavees 2 kuni 0,2 mg liitris. Sattudes koos vihmaga pinnasele, reageerib lämmastikhape pinnase alustega, moodustades nitraate. Kuid lämmastikhappe hulga määramised äikeseaegses vihmavees näitavad, et äike üksi ei suuda tasandada lämmastiku kadusid pinnases.

Teiseks tähtsaks lämmastiku täiendusallikaks on erilised bakterid, mis asuvad liblikõieliste taimede — ristiku, viki, herne, lupiini jt. juurtel. Nad moodustavad nende taimede juurtel silmaga nähtavad mügarad ja nimetatakse seepärast

mügarbakteriteks (joon. 49). Mügarbakterid avastas vene teadlane Voronin.

Mügarbakterid on suutelised lämmastiku ühendeid ehitama vahetult õhulämmastikust; mügarbakterite lämmastiku ühendeid omandavad liblikõielised taimed. Lämmastiku ühendeid sisaldavad liblikõieliste taimede jäätmed rikastavad pinnast nitraatidega. Liblikõieliste taimede kultuuridega võib pinnast tunduvalt parandada.

Pinnases asuvad veel vabalt elutsevad bakterid (lämmastikbakterid), mis on võimelised siduma õhulämmastikku. Väljasurnud bakterite kehadesse kogunenud lämmastik rikastab pinnast kõdunemisel lämmastikuga. Õhulämmastikku siduvad pinnase bakterid avastas vene õpetlane Vinogradov (1893).



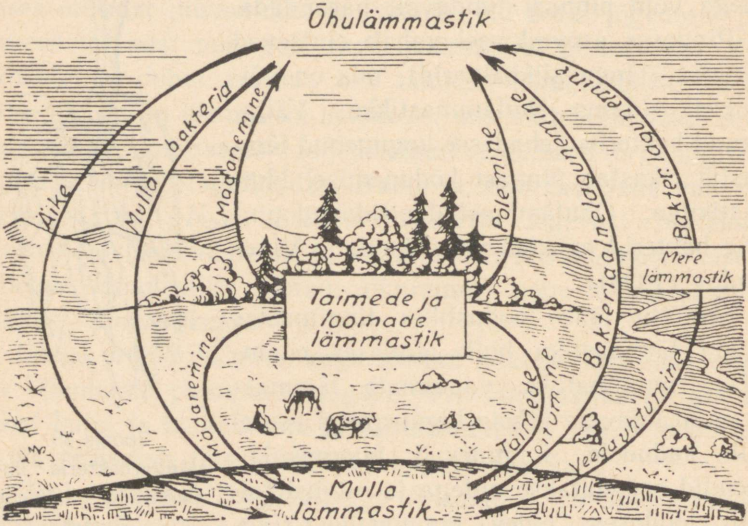
Joonis 49. Mügarbakterid liblikõieliste taimede juurtel.

Seetõttu jääb looduslikes tingimustes seotud lämmastiku hulk pinnases enamvähem muutmatuks, vaatamata lämmastikku sisaldavate ainete lagunemisel esinevale kadudele. Lagunevad lämmastikuühendid asendatakse uutega ja niiviisi toimub looduses pidev lämmastiku ringkäik. (Joonis 50.)

Lämmastikväetised. Lämmastiku loomulikku ringkäiku segab end tahtlikult inimene. Ta künnab üles tohutuid maaalasid, seemendab neid, koristab vilja ja veab seda tihti hoopis teise kohta ning ühes viljaga võetakse pinnaselt ka lämmastik. Maa ebaõige harimine häirib lämmastiku bakterite tegevust, mille tõttu nad pole suutelised valmistama lämmastikku pinnasele vajalikul hulgal. Pinnas muutub lämmastikuvaeseks, taimed hakkavad nälgima ja muutuvad kiduraks. Nende arendamiseks tuleb pinnasele kunstlikult lisandada lämmastikku

väetiste näol. Koos teiste agrotehniliste võtetega tõstab väetis tunduvalt kõikide taimekultuuride saaki.

Juba vanast ajast kasutab inimene sõnnikut pinnase väetamiseks. Kuid arvestus näitab, et sõnnikuga ei tagastata pinnasele kaugeltki mitte kõike temast väljavõetud lämmastikku. Teravilja kasvatavais majandites ei ole sõnnik suuteline katma taimekultuuride lämmastiku vajadusi.



Joonis 50. Lämmastiku ringkäik looduses.

Vaatamata sellele, et meie kolhooside ja sovhooside kasutada on suur hulk majapidamises saadud väetisi (sõnnik, virts, turbakompost, tuhk jm.), näitavad kogemused, et parimaid saake saadakse orgaaniliste ja mineraalväetiste ühisel kasutamisel.

Tähtsamaiks mineraalväetisteks on lämmastik-, kaali- ja fosforväetised. Kaaliväetisi käsiteldi VIII klassi õpikus, fosforväetisi käsitletakse järgmises peatükis.

Tähtsamad lämmastikväetised.

1. Väävelhapu ammoonium ehk **ammooniumsulfaat** [$(NH_4)_2SO_4$]. Sisaldab 20% N.

2. Lämmastikhapu ammoonium ehk **ammooniumnitraat** (lühendatult amsalpeeter) (NH_4NO_3). Sisaldab 33% N.

3. Väävel- ja lämmastikhapu ammoonium ehk **ammooniumsulfaat-nitraat** [$(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3$]. Hea väetis, eriti kartulile, suhkrupeedile ja teistele kultuuridele. Sisaldab 26% N.

4. **Kaalisalpeeter** (kaaliumnitraat) (KNO_3) on väga väärtuslik kaali-lämmastikväetis.

Kuna kaalisalpeeter sisaldab kaaliumi kolm korda rohkem kui lämmastikku, siis ei vasta ta hea kaali-lämmastikväetise nõuetele, mis peab sisaldama lämmastikku ja kaaliumi võrdseis hulkades või isegi lämmastikku rohkem. Seepärast kasutatakse kaalisalpeetrit peamiselt kombineerituna teiste väetistega.

5. **Kaltsiumsalpeeter** [$Ca(NO_3)_2$][1]. Väärtuslik lämmastikväetis. Sisaldab 13% lämmastikku.

6. **Tšiili salpeeter** ($NaNO_3$). Sisaldab 15—16% N. Ei kasutata peaaegu üldse NSV Liidus. Asendatakse väärtuslikumate kodumaiste väetistega.

7. **Ammooniumkloriid** (NH_4Cl). Sisaldab 25% N.

8. **Kusiaine** [$CO(NH_2)_2$] on väga väärtuslik väetis. Sisaldab 46% N. Kasutatav kõikidele kultuuridele.

9. **Kaltsiumtsüaanamiid** ($CaCN_2$) on must pulber. Sisaldab 20% N.

Peale selle kasutatakse NSV Liidus veel bakterväetisi —

---

[1] $Ca(NO_3)_2$ — kaltsiumnitraati nimetatakse ka lubisalpeetriks, kuid ka norra salpeetriks, sest teda valmistati Norras õhulämmastikust.

mügarbaktereid (nitragiini nime all), milledega idutatakse liblikõieliste taimede seemneid või mulda enne külvi, ja **mullabaktereid** (azotogeeni ehk azotobakteri nime all); viimastega toimetatakse idutamiskatseid mitteliblikõieliste taimede (nisu, kartuli, suhkrupeedi, maisi, kapsa, tubaka jt.) külimisel.

7. Lämmastiku ühendite tähtsus NSV Liidu rahvamajanduses ja riigi kaitsevõime kindlustamisel.

Viimasel ajal läks juhtiv osa maailma keemiatööstuses üle lämmastikhappetööstusele, mis võttis väävelhappelt tema esikoha. Põhjus on selge: lämmastikhape on mineraalväetiste, lõhkeainete, sünteetiliste värvide, arstimite, plastmasside, keemiliste ründeainete jne. valmistamise lähteaineks.

Tsaariaegsel Venemaal ei olnud peaaegu mingit lämmastikutööstust. NSV Liidu tänapäeva lämmastikutööstus, mis rajati esimese viisaastaku ajal, etendas tähtsat osa rahvamajanduse arengus ja riigikaitsevõime kindlustamisel. Eriti tugevasti arenes lämmastikutööstus teise viisaastaku perioodil.

Keemiatööstuse 1937. a. toodang on kolm korda suurem 1932. a. toodangust ja 15 korda suurem võrreldes 1913. aastaga.

Rahvamajanduse taastamise ja arendamise stalinlik viisaastak näeb ette keemiatööstuse toodangu poolteisekordset suurenemist 1950. aastaks, võrreldes ennesõjaaegse tasemega.

Eriti suur on põllumajanduse nõudmine mineraalväetiste järele. Mineraalväetistest oleneb tähtsal määral teraviljade, suhkrupeedi-, kanepi-, lina-, päevalille- jt. kultuuride viljakuse tõus.

Lämmastikväetiste toodang suurenes 1950. a. 1,8 korda, võrreldes ennesõjaaegse toodanguga.

Nõukogude lämmastikutööstus on nüüd maailmas esikohal.

C. FOSFOR.

1. Fosfor — *Phosphorus.*

Keemiline sümbol P; aatomkaal 31,02.

Asub Mendelejevi tabelis V rühma III reas. Avastatud a. 1669.

Fosfor looduses. Fosfor on looduses väga levinud element ja moodustab umbes 0,12% maakera koorest. Looduses ei leidu vaba fosforit. See on seletatav tema suure keemilise aktiivsusega. Seetõttu leidub fosforit looduses ainult keemiliste ühenditena, peamiselt fosforhappe soolade näol.

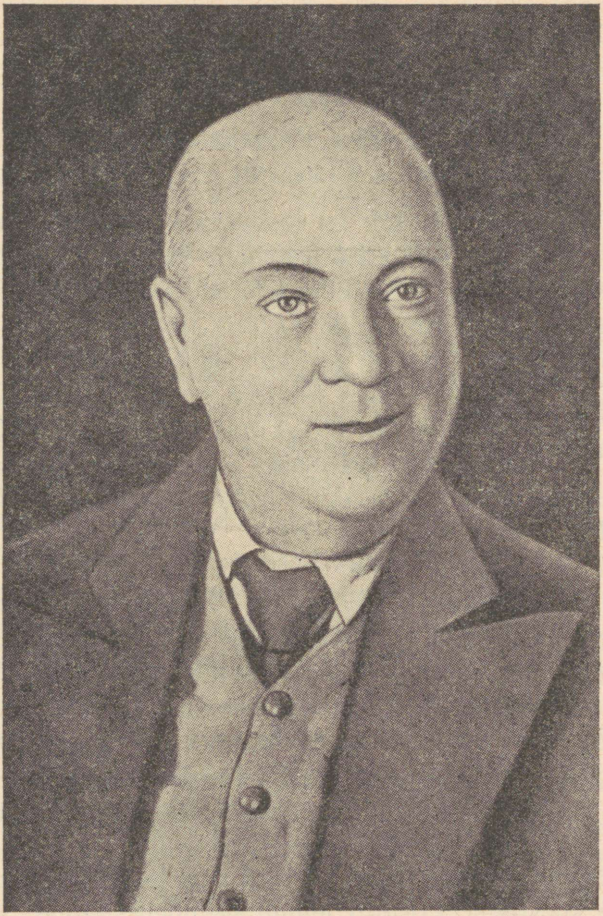
Fosfori ühenditest kõige tähtsam on fosforhapu kaltsium ehk kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$], mis mineraali fosforiidina moodustab suuri lademeid. Sageli kohatakse ka mineraali apatiiti, mis sisaldab peale $Ca_3(PO_4)_2$ veel $CaCl_2$ või CaF_2.

Fosforiitide varude suhtes on NSV Liit rikkaimaks maaks maailmas. Ajavahemikul 1920 kuni 1928 avastasid nõukogude geoloogid akadeemik Fersmani juhtimisel Koola poolsaarel suuri apatiidiladememeid. Need apatiidilademed on kõige suuremad ja omaduselt parimad maailmas.

Fosforiidilademed asetsevad hajusalt üle kogu Nõukogude Liidu. Kõige rikkamad fosforiidi leiukohad on Lõuna-Kasahstanis. Peale selle leidub neid veel Moskva lähedal, Eesti NSV-s ja mujal.

Peale mineraalide leidub fosforit veel loomsete ja taimsete valkude koostises. Fosforit leidub seemneis, piimas, lihastes, veres, aju- ja närvikudedes. Suuri fosforihulki leidub selgroogsete loomade kontides kaltsiumfosfaadi [$Ca_3(PO_4)_2$] näol.

Fosfori saamine. Tänapäeval saadakse fosforit fosforiitidest või apatiitidest. Selleks segatakse fosforiiti [$Ca_3(PO_4)_2$] liivaga (SiO_2) ja koksiga (C). Saadud segu kuumutatakse erilistes ahjudes elektrivoolu toimel (joon. 51).



Akadeemik Fersman.

Aleksander Jevgenevitš Fersman sündis a. 1883 Peterburis. Tema isa oli noores eas arhitektiks ning hiljem Vene sõjaväes ohvitseriks ja kindraliks, kellena võttis osa ka 1878. a. Türgi sõjast. Sügavalt haritud inimesena sisendas isa pojasse huvi teaduse vastu. Noort Fersman'i huvitasid eriti

mineraloogia ja geoloogia. Juba maast madalast kogus ta mitmevärvilisi kive, koostades nendest suurepärase kogu. Elades vanematega Krimmis, ronis Fersman väsimatult Simferoopoli ümbruse kaljudel ning kogus merekaldal ilusaid rannakive.

Lõpetanud a. 1901 gümnaasiumi, astus Fersman Novorossiiski ülikooli (Odessas) füüsika-matemaatika teaduskonda, kus ta alustas suure õhinaga mineraloogia õppimist. Otsustava tähtsusega tema edasisele tegevusele on tema siirdumine Moskva ülikooli, mis toimus seoses isa ümberpaigutusega.

Moskva ülikooli mineraloogia kateedri eesotsas oli sel ajal väljapaistev õpetlane — akadeemik Vernadski, kes etendas tähtsat osa mineraloogia ajaloos. Vernadski ümber rühmitus rida andekaid noori õpetlasi; sellesse üksmeelsesse perre sattus noor Fersman.

Juba üliõpilasena avaldas Fersman trükis 5 tööd.

Pärast ülikooli lõpetamist komandeeriti Fersman välismaale. Välismaal viibides uuris Fersman mineraalide leiukohti Itaalias, Šveitsis, Saksamaal, Prantsusmaal ja mujal.

Naasnud kodumaale, alustas Fersman kalliskivide leiukohtade uurimist Uuralis, Kesk-Aasias, Ukrainas, Taga-Baikalis.

Fersmani peamiseks uurimisalaks oli geokeemia, teadus, mis tegeleb maapõue keemiliste elementide uurimisega. Ta oli selle teadusharu üheks silmapaistvamaks rajajaks.

Isevalitsuse süngeil aastail puudusid noorel õpetlasel nii ainelised vahendid kui ka võimalused veel uurimata Venemaa alade tundmaõppimiseks. Tagasihoidlikust teenistusest jätkus vaevalt elatiseks. Tuli abistada ka vanemaid, kuna Fersmani isa oli sunnitud a. 1912 minema erru isevalitsuse vastu võitlevate isikute toetamise pärast.

Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni suutsid end täielikult avaldada Fersmani hiilgavad teaduslikud ja organisatoorsed võimed. Samuti teostusid tema unistused Venemaa mineraalsete rikkuste igakülgsest uurimisest ja nende laialdasest praktilisest kasutamisest.

V. I. Lenini juhtnööridel a. 1918 hakkas Teaduste Akadeemia süstemaatiliselt uurima meie maa looduslikke ressursse. A. 1919 valiti 36-aastane Fersman akadeemikuks.

Raskeil kodusõja aastail evis Fersmani tegevus erilist tähtsust meie kodumaa teadusele.

20-ndail aastail teostati rida suuri ekspeditsioone Fersmani vahetul juhtimisel. Ta jõudis viibida nii Koola poolsaare tundra lumistel kõrgendikel, Kesk-Aasia lämmatavalt kuumadel liivadel, Taga-Baikali sügavais tai-

gades kui ka Uurali idapoolse nõlva soostunud metsades. 10 000 km² aastas — selline oli Fersmani pulbitseva tegevuse mõõdupuu.

Nende ekspeditsioonide praktilised ja teaduslikud tulemused olid äärmiselt suured. Erilise tähtsusega oli Koola poolsaare uurimine (1920—1930), mis alustati Fersmani initsiatiivil ja juhtimisel ning S. M. Kirovi toetusel. Põhjas avastati rikkaimad apatiidi, niklimaagi, nefeliini ja teiste kasutatavate maapõuevarade lademed, millede baasil algas keemia suurkäitiste ehitamine.

Suure tähtsusega oli Fersmani 1925. a. sõit Kesk-Aasia väävli leiukohtadesse, mille tulemusena rajati esimene väävlivabrik NSV Liidus.

Eriti suure tähtsusega on tema õpetus keemiliste elementide levikust maakoores ja maailmaruumis ning mineraalide ja maakide leiukohtade tekkimisest.

Fersmani teaduslikud tööd omandasid ülemaailmse tunnustuse ja kuulsuse. Fersmani 60. sünnipäevaks määras Londoni Geoloogiline Selts temale Wollaston'i- (loe: uolestn'i) nimelise pallaadiummedali — kõrgeima geoloogilise autasu, mille osaliseks sai omal ajal niisugune teadlane nagu Charles Darwin. Geokeemiliste tööde eest sai Fersman Belgia ülikoolilt suure kuldmedali. Koola poolsaare kasutatavate maapõuevarade uurimistööde eest autasustati teda Stalini I järgu preemiaga.

Fersman oli meie kodumaa mineraalsete varade väsimatu otsija ja uurija, väljapaistev õpetlane, organisaator ja ühiskonnategelane, suurepäraste geoloogia-alaste populaarteaduslike raamatute autor. Ta jättis teadusele rikka pärandi. Tema poolt koostatud teaduslike ja populaarteaduslike tööde arv ületab 1000.

Väsimatu ja pingeline töö laostas tema tervise. A. 1943 haigestus ta tõsiselt, kuid ei suutnud end lahti kiskuda pulbitsevast teaduslikust tööst. Ta suri a. 1945.

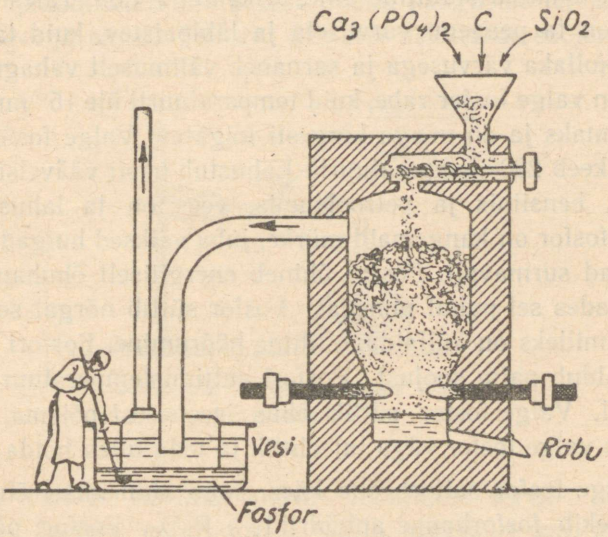
Volta kaare kõrges temperatuuris sulab võetud segu ahjus, kusjuures toimub rida reaktsioone, mille tagajärjel eralduvad vaba fosfori aurud.

Ahjus toimuvate protsesside olemuse selgitamiseks võib neid keemilisi reaktsioone kujutada järgmiselt. Esmalt laguneb kaltsiumfosfaat fosforhappe anhüdriidiks (P_2O_5) ja kaltsiumoksüüdiks (CaO):

$$Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5$$

Seejärel reageerib süsinik fosforhappe anhüdriidiga, võttes temalt hapniku. Taandamisreaktsiooni tulemusena tekib vaba fosfor:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$



Joonis 51. Elektriahi fosfori saamiseks.

Liiv ühineb kaltsiumoksüüdiga ja moodustab kergesti sulava räbu — ränihapu kaltsiumi, mida ahju alumise ava kaudu välja lastakse:

$$3CaO + 3SiO_2 = 3CaSiO_3$$

Kolme reaktsiooni liitmisel saadakse summaarne võrrand:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Eralduvad fosforiaurud juhitakse künataolisse vastuvõtjasse, kus fosforiaurud jahtudes muunduvad valgeks fosforiks, mida kogutakse vee all.

Fosfori allotroopsed teisendid ja nende omadused. Tuntakse mitu fosfori allotroopset teisendit. Tähtsamad neist on valge ehk värvuseta (ka kollane) ja punane fosfor.

Valge fosfor tekib fosfori aurude kiirel jahtumisel. See on tahke kristalliline aine, erikaaluga 1,83. Täiesti puhtal kujul on ta peaaegu värvuseta ja läbipaistev, kuid tavaliselt on ta kollaka värvusega ja sarnaneb välimuselt vahaga. Külmalt on valge fosfor rabe, kuid temperatuuril üle 15° muutub ta pehmemaks ja on noaga kergesti lõigatav. Valge fosfor sulab 44° ja keeb 280° temperatuuril. Lahustub hästi väävelsüsinikus (CS_2), bensiinis ja petrooleumis, vees on ta lahustumatu. Valge fosfor on kangemaid mürke, juba väiksed hulgad (0,1 g) mõjuvad surmavalt. Fosfor ühineb energiliselt õhuhapnikuga, helendades sel puhul pimedas. Fosfor süttib nõrgal soojendamisel, milleks on küllaldane lihtne hõõrumine. Fosfori põlemisel eraldub palju soojust. Fosfori süttimistemperatuur on 50° lähedal. Valge fosfor süttib õhus iseenesest põlema. Järelikult on valge fosfor väga tuleohtlik ja teda tuleb hoida vee all.

Valge fosfor suitseb õhu käes, kuna ühinemisel õhuhapnikuga tekib fosforhappe anhüdriid — P_2O_5. Fosfori põlemisel tekib tihe suits, mis koosneb samuti fosforhappe anhüdriidi (P_2O_5) väikestest tahketest osakestest:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

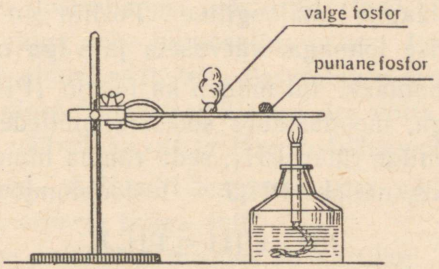
Soojendamisel 250—300°-ni kinnises nõus ilma õhu juurdepääsuta muutub valge fosfor teiseks fosfori modifikatsiooniks — punaseks fosforiks.

Punane fosfor erineb tunduvalt valgest fosforist. Ta hapendub aeglaselt õhu käes, ei sütti iseenesest, ei helendu pimeduses, ei ole mürgine, ei lahustu väävelsüsinikus, süttib soojendamisel 260° temperatuuril; järelikult ei ole ta tuleohtlik, seetõttu hoitakse teda kuivas olekus. Tema erikaal

on 2,2. Tugeval soojendamisel muutub punane fosfor auruks, mille jahtumisel tekib uuesti valge fosfor.

Valge ja kollase fosfori keemilise aktiivsuse võrdlemiseks võib teha järgmise katse.

Metallplaadikesele asetatakse teatud kaugusele teineteisest veidi valget ja punast fosforit. Seejärel hakatakse soojendama



Joonis 52. Valge ja punase fosfori süttimine.

punasele fosforile lähemal asuvat plaadikese serva. Leegist kaugemal asetsev valge fosfor süttib varemini kui punane (joon. 52).

Must fosfor tekib punase fosfori soojendamisel 350° temperatuuril ja 200 at rõhu all. Omadustelt meenutab ta grafiiti; kompimisel tundub rasvasena, juhib elektrit, on keemiliselt väheaktiivne, süttib 490° temperatuuril, erikaal 2,7.

Öeldust selgub, et vaba fosfor on äärmiselt aktiivne. Hapnikuga moodustab ta mitu hapendit, milledest kõige tähtsam on lämmastikhappe anhüdriidile (N_2O_5) analoogiline fosforhappe anhüdriid (P_2O_5), milles fosfor on viievalentne. Fosfori põlemisel õhus või hapnikus tekib fosforhappe anhüdriid (P_2O_5), kuna fosfori aeglasel hapendumisel tekib peale fosforhappe anhüdriidi veel teatud hulk fosforishappe anhüd-

riidi (P_2O_3). Lämmastikushappe anhüdriidile (N_2O_3) analoogilises fosforishappe anhüdriidis (P_2O_3) on fosfor kolmevalentne.

Fosfor ei ühine otseselt vesinikuga. Fosfori ühendeid vesinikuga saadakse kaudsel teel. Tuntakse mitu fosfori ühendit vesinikuga.

Tähtsaim ühend on **fosfiin** ehk fosforvesinik (PH_3), koostiselt ammoniaagile analoogiline. Fosfiin on ebameeldiva, küüslaugutaolise lõhnaga, värvuseta ja väga mürgine gaas.

Nagu ammoniaak, nii ühineb ka fosfiin (PH_3) halogeenvesinikhapetega, moodustades soolasid, milledes metalli osa etendab elementide rühm PH_4; seda rühma nimetatakse fosfooniumiks, näiteks PH_4J — fosfooniumjodiid:

$$PH_3 + HJ = PH_4J$$

Fosfooniumsoolad sarnanevad ammooniumsooladega. Peale selle ühineb fosfor energiliselt paljude elementidega, näiteks kloori, broomi, väävli ja paljude metallidega. Analoogiliselt nitriididele nimetatakse fosfori ühendeid metallidega fosfiidideks, näiteks Ca_3P_2, Mg_3P_2 jt.

Fosfori kasutamine. Fosforit kasutatakse peamiselt tuletikutööstuses. Tuletikud leiutati a. 1805. Alles enam kui sada aastat hiljem toimus tuletikutööstuses suur evolutsioon. Tänapäeval tikupea valmistatakse bertolee soola ($KClO_3$), antimon(III)sulfiidi (Sb_2S_3) või väävli ning mangaandioksüüdi (MnO_2) segust klaasipuru ja liimiga. Tikutoosi süütepind kaetakse punase fosfori, antimon(III)sulfiidi ja liimi seguga.

Tikupea hõõrumisel vastu karbi süütepinda tekib soojus. Hõõrumissoojuse toimel muundub punane fosfor valgeks fosforiks, mis süttib ja põhjustab plahvatuse, kusjuures $KClO_3$ lagunemisel eraldub hapnik ja toimub väävelantimoni või väävli põlemine. Seejärel süttib juba tuletikk ise.

Valget fosforit kasutatakse ka sõjanduses. Temaga täidetakse süütemürske ja pomme. Peale selle kasutatakse valget fosforit veel suitskatte tekitamiseks.

2. Fosfori ühendid hapnikuga.

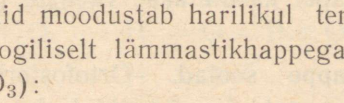
Fosforhappe anhüdriid P_2O_5. Fosfori põlemisel õhus või hapnikus tekib fosforhappe anhüdriid (P_2O_5). Fosforhappe anhüdriid on valge kohe lumetaoline mass. Fosforhappe anhüdriid neelab ahnelt vett, teda kasutatakse seetõttu kui vett hästi siduvat ainet. Ta võib vett isegi ära võtta teistelt ühenditelt, näiteks väävelhappelt ja lämmastikhappelt.

Fosforhapped. Sõltuvalt temperatuurist võib fosforhappe anhüdriid liita erineva hulga vett.

Fosforhappe anhüdriid moodustab harilikul temperatuuril vees lahustudes (analoogiliselt lämmastikhappega) metafosforhappe (HPO_3):

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

Struktuurvalem

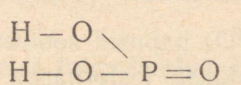


Metafosforhape on ühealuseline hape. Ta on tahke läbipaistev aine, mis kergesti lahustub vees. Metafosforhape on väga mürgine.

Metafosforhappe vesilahuse keetmisel või kauaaegsel seismisel liidab ta endaga veel ühe veemolekuli ja muutub kolmealuseliseks ortofosforhappeks (H_3PO_4):

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Struktuurvalem



Ortofosforhape on tahke kristalliline aine. Ta lahustub hästi vees ega ole mürgine.

Kahest eespool nimetatud fosforhappest on kõige tähtsam ja püsivam ortofosforhape (H_3PO_4), mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt fosforhappeks. Tema soolad on looduses laialt levinud fosforiitide näol.

Tehniliselt saadakse ortofosforhapet ta looduslike soolade — fosforiitide, apatiitide ja kondituha töötlemisel soojendatud väävelhappega:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

Fosforhappe lahus on kergesti eraldatav vees peaaegu lahustamatust kaltsiumsulfaadist. Lahja happe aurutamisel saadakse kontsentreeritud hape.

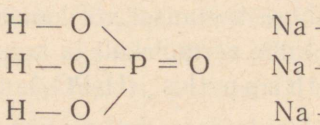
Fosforhapet kasutatakse väetiste ja teiste soolade saamiseks.

Fosforhappe soolad. Ortofosforhappe normaalsoolasid nimetatakse ortofosfaatideks ehk lihtsalt fosfaatideks.

Olles kolmealuseline hape, moodustab ortofosforhape kolm rida soolasid:

1. H_3PO_4 normaalsoolasid saadakse fosforhappe molekuli kõigi kolme vesinikuaatomi asendamisel metalliga, näiteks:

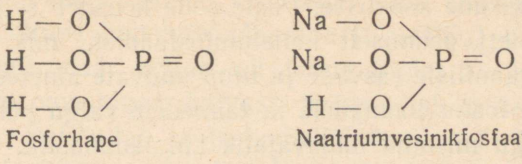
$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$$



Fosforhape — Fosforhapu naatrium ehk naatriumfosfaat

2. H_3PO_4 hapusid soolasid ühe vesinikuaatomiga happejäägis saadakse fosforhappe molekuli kahe vesinikuaatomi asendamisel metalliga, näiteks:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

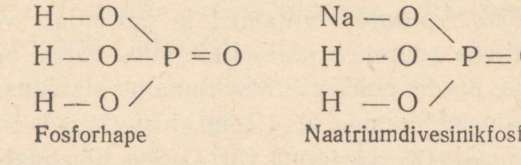


Fosforhape — Naatriumvesinikfosfaat

Sääraseid hapusid soolasid nimetatakse vesinikfosfaatideks (ehk teisiti kahelisasendusfosfaatideks), näiteks naatriumvesinikfosfaat Na_2HPO_4.

3. H_3PO_4 hapusid soolasid kahe vesinikuaatomiga happejäägis saadakse fosforhappe molekuli ühe vesinikuaatomi asendamisel metalliga, näiteks:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$



Fosforhape — Naatriumdivesinikfosfaat

Sääraseid hapusid soolasid nimetatakse divesinikfosfaatideks (ehk teisiti ühelisasendusfosfaatideks), näiteks naatriumdivesinikfosfaat (NaH_2PO_4).

Kõik leelismetallide fosfaadid on vees hästi lahustuvad, kuna teiste metallide soolad on vees lahustumatud, näiteks kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$]. Erinev on hapude kaltsiumfosfaatide lahustuvus vees; näiteks lahustub kaltsiumdivesinikfosfaat [$Ca(H_2PO_4)_2$] vees hästi, kuna kaltsiumvesinikfosfaat ($CaHPO_4$) on vees raskesti, kuid hapetes kergesti lahustuv sool. Fosforhappe soolade erinev lahustuvus võimaldab neid kasutada laialdaselt põllumajanduses isesuguste pinnaste väetamisel.

Fosfori ühendite osa loomade ja taimede elus. Fosforhappe soolad etendavad väga tähtsat osa loomade ja taimede elus.

Nagu mainitud, kuulub fosfor paljude loomse kui ka taimse päritoluga valkude koostisse. Peale selle koosneb selgrooliste loomade skelett peamiselt kaltsiumfosfaadist, mis on läbi imbunud orgaaniliste rasvade ja liimi andvate ainetega.

Seega on fosfor loomadele ja taimedele valgu põhikoosteosana peaaegu niisama hädavajalik kui lämmastik. Taimed omandavad fosforit pinnasest seal leiduvate fosforhappe soolade näol.

3. Fosforväetisi.

Fosforväetiste mõju taimekasvule ja viljasaagile. Pinnases leidub võrdlemisi vähe fosforit, mitte üle 0,2% P_2O_5. Fosforipuudus pinnases mõjutab tunduvalt viljasaagi suurust ja alandab viljaterade kvaliteeti, eriti kõrsviljadel. Fosforväetiste kasutamine tõstab pinnase viljakust ja parandab viljasaagi kvaliteeti; näiteks suureneb kõrsviljaterades valgu protsentuaalne sisaldus, peedis suhkru protsentuaalne sisaldus jne.

Praktika on näidanud, et 1 tonn fosforhapet suurendab toitteravilja saaki 12—14 tonni võrra. See tähendab, et fosforväetist kasutamata oleks saadud 12—14 tonni vähem toitteravilja. Kuna superfosfaat sisaldab tavaliselt 12—15% fosforhapet, siis suureneb 1 tonni superfosfaadi kasutamisel toitteravilja saak keskmiselt 2 tonni võrra. Seega olenevad sotsialistliku põllumajanduse saavutused ja meie kolhoosipõldude viljakus suurel määral fosforväetiste olemasolust ja nende tootmisest.

Tähtsamaid fosforväetisi. Fosforväetisi valmistatakse peamiselt looduslikest ühenditest — fosforiitidest ja apatiitidest.

Meie maal on tohutud looduslike toorainete varud kunstlike fosforväetiste valmistamiseks ja tal on sel alal esikoht maailmas. Umbes 63% maailma fosforiitide tagavarast asub meil.

Vaatleme tähtsamaid fosforväetisi.

1. Fosforiit- ja apatiitjahu on hästi peenes-

tatud fosforiit või apatiit. Kuid looduslikud fosforiidid on iseenesest vähe kõlblikud väetisena, kuna sisaldavad fosforit vähe lahustuva kaltsiumfosfaadina [$Ca_3(PO_4)_2$]. Fosforiitide omastavuse määr sõltub nii taime liigist kui ka pinnasest. Fosforiite omastavad halvasti mustmullal kasvavad taimed, paremini leetmullal ja turbamullal kasvavad. Turbamullas muutub fosforiit orgaaniliste hapete toimel lahustuvaiks ühenditeks. Mustmullal ei omasta kõrsviljad üldse fosforiite, kuna mõningad teised taimed — tatar, lupiin ja hernes — omandavad paremini toorfosforiite.

2. Superfosfaat. Enamik taimi ei suuda fosforiite omandada, seetõttu tuleb neid viia taimedele kättesaadavasse olekusse. Fosforiitide töötlemise olemus seisab kaltsiumfosfaadi muutmises kaltsiumdivesinikfosfaadiks. Selleks töödeldakse fosforiite väävelhappega. Reaktsioon toimub järgmise võrrandi kohaselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Saadud $Ca(H_2PO_4)_2$ ja $2CaSO_4$ segu nimetatakse superfosfaadiks. Kaltsiumsulfaat on ballastiks ja taimedele tarbetu, kuna $Ca(H_2PO_4)_2$ on hästi lahustuv ja taimede poolt kergesti omandatav.

Superfosfaat on tähtsaimaks fosforväetiseks.

3. Kahekordne superfosfaat. Superfosfaadis on kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$) ballastiks ja teeb väetise transpordi kalliks. Teistsugusel fosforiidi töötlemisel vabanetakse kaltsiumsulfaadist ja saadakse kahekordne superfosfaat. Esmalt saadakse fosforiitidest fosforhapet:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

Saadud fosforhape eraldatakse kaltsiumsulfaadist ja mõjutatakse uue fosforiidi hulgaga:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Seda väetist nimetatakse kahekordseks superfosfaadiks.

4. Pretsipitaat. Pretsipitaadi valmistamiseks küllastatakse fosforiidi töötlemisel saadud fosforhapet lubjapiimaga kuni kaltsiumvesinikfosfaadi ehk pretsipitaadi tekkimiseni:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O$$

Pretsipitaat on väga hea mineraalväetis. Kuigi ta on vees lahustumatu ja seetõttu ei uhuta teda pinnasest sügavamale, omandavad taimed temast kergesti fosforit. See on tingitud pinnase hapete ja taimejuurte happeliste erituste toimest väetisele.

5. Toomasjahu. Saadakse metallurgiatööstuses kõrvalsaadusena terase valmistamisel toormalmist (vaata terase saamine) Thomas'e menetlusel.

Toomasjahu sisaldab fosforit nõrkades hapetes lahustuva soola $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ näol. See aine sisaldab CaO nagu ühe molekuli võrra rohkem kui $Ca_3(PO_4)_2$, on seetõttu rohkem aluselise iseloomuga ning kasulik tarvitada huumushapperikastel turba- ja soomuldadel.

6. Kondijahu. Sisaldab tunduval hulgal $Ca_3(PO_4)_2$.

7. Liit- ehk kombineeritud väetised. Paljudel juhtudel ei vajata väetamiseks mitte ainult fosforit, vaid ka kaaliumi ja lämmastikku. Seepärast on hakatud viimasel ajal valmistama väetisi, mis sisaldavad mitut taimedele tarvilikku toite-elementi. Tähtsamad neist on: ammofos ($NH_4H_2PO_4$); diammofos [$(NH_4)_2HPO_4$]; leunafos [$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$]; nitrofoska (ka azofoska) — soolade $(NH_4)_2HPO_4$, KCl ja NH_4NO_3 segu.

Seda segu on võimalik valmistada erineva toite-elementide sisaldusega.

Mineraalväetiste tööstus NSV Liidus. NSV Liidu keemiatööstuses toodangu suuruse poolest omab esikoha mineraalväetiste tööstus.

Kuni Oktoobrirevolutsioonini oli tsaariaegse Venemaa mineraalväetiste tööstus täiesti algelises seisundis, kuna mineraalväetisi kasutati ainult mõisnike ja kulakute põldudel, ja sealgi harva; algelises väiketalupoja majandis ei kasutatud neid peaaegu üldse.

Kõikide vabrikute aastatoodang oli 1913. a. kõigest 21 000 tonni.

Pärast nõukogude võimu kehtestamist tõusis meie maal väetiste tarvitus, kuna põllumajanduses algas üleminek industrialiseeritud ja mehhaniseeritud sotsialistlikule majandusele. Seetõttu pidi meie keemiatööstus ilmutama bolševistlikku hoogu mineraalväetiste tööstuse arendamise alal.

Uute keemiavabrikute ehitamine algas 1925.—1926. a. ja teostus kohe hiigelulatuses ja seniolematu kiirusega. Stalinlike viisaastakute vältel ehitati NSV Liidus terve rida suuremaid mineraalväetise vabrikuid ja kombinaate, milledest paljud oma võimsuse poolest ei jää maha ka kõige suuremaist Ameerika ja Lääne-Euroopa vabrikuist.

Tsaariaegse Venemaa superfosfaaditööstus, olles täielikus sõltuvuses välismaisest toorainest, töötas ümber peamiselt sisseveetavaid (Lõuna-Aafrika ja Maroko) fosforiite, Nõukogude Liidus aga loodi juba ammu võimas superfosfaaditööstus kodumaisel tooraine baasil.

A. 1931 oli meie maa superfosfaaditööstus järele jõudnud ja möödunud reast kapitalistlikest maadest, nende hulgas ka Inglismaast ja Belgiast.

A. 1932 toodeti NSV Liidus 614 000 tonni superfosfaati, kuid a. 1937 ligi 3 000 000 tonni.

NSV Liidu 1937. a. fosforväetiste toodang ületas kõikide kapitalistlike maade toodangu, peale USA.

Neljanda viisaastaku lõpul, 1950. a. ületas mineraalväetiste toodang eelsõjaaegse fosforväetiste toodangu kahekordselt. Neljanda viisaastaku jooksul ehitati mitu superfosfaadi-

vabrikut. Kesk-Aasia liiduvabariikide vastavastatud fosforiitide lademete alusel luuakse mineraalväetiste tööstus kodumaisel baasil.

Kokku võttes võib öelda, et fosforväetiste tootmise alal omab meie kodumaa ühe esikohtadest maailmas.

4. Lämmastikurühma elementide sarnasus ja erinevused.

Lämmastiku ja fosfori sarnasus ja erinevus. Lämmastik ja fosfor on tüüpilised mittemetallid. Keemiliste omaduste poolest on neil teatud sarnasus. Näiteks ühinevad nad vesinikuga ainult kaudselt, nende vesinikühendid NH_3 ja PH_3 on lõhnavad gaasid, milledes nii lämmastik kui ka fosfor on kolmevalentne. Halogeenvesinikega annavad NH_3 ja PH_3 ammoonium- ja fosfooniumsoolasid. Hapnikuga moodustavad nad rea hapendeid. Tähtsamad neist on N_2O_5 ja P_2O_5, milledes antud elemendid on viievalentsed. Nimetatud hapendid annavad veega analoogilisi happeid HNO_3 ja HPO_3.

Kuid sarnasuse kõrval võime täheldada ka olulisi erinevusi. Näiteks esineb lämmastik looduses vabal kujul, kuna fosforit leidub ainult keemilistes ühendites. Lämmastik ühineb hapnikuga väga raskesti ja ainult kõrgel temperatuuril, kuna fosfor ühineb temaga kergesti juba nõrgal soojendamisel. Lämmastik on vabal kujul gaas, fosfor aga tahke aine. Lämmastik ei ole mürgine, valge fosfor aga on mürgine.

Lämmastiku rühm. Lämmastiku ja fosforiga sarnased on veel arseen ja antimon, mis moodustavad sarnaste elementide rühma. Nende elementide sarnasus seisab selles, et ilmutades sama valentsi, moodustavad nad sarnase koostisega ühendeid. Erinevused avalduvad aga nende füüsilistes ja keemilistes omadustes, mis reeglipäraselt muutuvad aatomkaalu suurenemisega, nagu on näha järgnevast võrdlustabelist.

	Lämmastik	Fosfor	Arseen	Antimon
Keemiline sümbol .	N	P	As	Sb
Aatomkaal	14	31,02	74,91	121,76
Erikaal	0,885 (vedel)	1,83 (valge)	5,72 (metall)	6,69 (metall)
Sulamistemperatuur	—210	+44	+817	+630
Keemistemperatuur	—195,8	+280	+630	+1635
Agregaatolek	gaas	tahke kena	tahke nõrga metallise läikega	tahke metallise läikega
Valents vesiniku suhtes	3	3	3	3
Peaühend vesinikuga	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Valents hapniku suhtes	3 ja 5	3 ja 5	3 ja 5	3 ja 5
Happe anhüdriidid .	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3
	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5
Happed	HNO_2	H_3PO_3	H_3AsO_3	H_3SbO_3
	HNO_3	HPO_3	H_3AsO_4	$HSbO_3$
		H_3PO_4		

Nende elementide füüsilised ja keemilised omadused on seaduspärases sõltuvuses aatomkaalu muutumisest; aatomkaalu kasvades suureneb erikaal, tõuseb keemis- ja sulamistemperatuur, nõrgenevad mittemetallilised (happelised) omadused, tugevnevad metallilised (aluselised) omadused. Suurema aatomkaaluga elemendid arseen ja antimon on metalliliste omadustega: neil on metalline läige, nad juhivad elektrit ja soojust.

Ülaltoodust selgub, et lämmastik, fosfor, arseen ja antimon moodustavad sarnaste omadustega elementide loomuliku rühma, milledel aatomkaalu suurenedes suurenevad metalle iseloomustavad omadused, kuna mittemetalle iseloomustavad omadused nõrgenevad.

Halogeenide, hapniku ja lämmastiku rühma elementide omaduste võrdlemisel võib leida samuti seaduspärast sarnasust ja erinevust nende rühmade vahel. Näiteks halogeenide rühmas leiduvail elementidel on tugevasti avalduvad mittemetallilised omadused, s. t. nad annavad tugevaid happeid, mistõttu neid nimetatakse tüüpilisteks mittemetallideks.

Hapnikurühma elemendid on väiksema aktiivsusega kui halogeenid. Nii näiteks sarnaneb telluur (Te) teatud määral metallidega ja on võimeline ühinema kloori ja broomiga, tekitades soolasid.

Lämmastikurühma elemendid avaldavad tunduvat sarnasust metallidega, nii näiteks leiame juba antimonil kõik metallisuse tunnused. Antud rühma elementide keemiline aktiivsus on väiksem kui hapnikurühma elementidel.

Vaadeldes tundmaõpitud elementide keemilisi omadusi rühmade viisi, näeme, et need omadused on tihedas seoses elementide aatomkaaluga ja muutuvad pidevalt aatomkaalu muutumisega.

Küsimusi ja harjutusi.

1. Nimetage fosfori allotroopsed teisendid ja nende erinevusi.
2. Loetlege fosfori happed ja kirjeldage nende saamist.
3. Missugused soolad annab ortofosforhape?
4. Kus ja millisel kujul leidub fosforit looduses?
5. Kuidas saadakse fosforit?
6. Nimetage tähtsamad fosforväetised.
7. Missugused elemendid kuuluvad lämmastiku rühma? Iseloomustage neid.
8. Võrrelge lämmastiku rühma teiste tuntud elementide rühmadega.
9. Kui palju superfosfaati saadakse 1 tonnist fosforiidist?
10. Mitu grammi fosforit võib saada a) 1 kg puhtast kaltsiumfosfaadist, b) looduslikust fosforiidist, mis sisaldab 65% $Ca_3(PO_4)_2$?
11. Kirjutage kõikide normaalsete ja hapude soolade valemid, mida võivad moodustada metallid kaalium, magneesium ja raud (III) fosforhappega.

12. Määrata, mitu protsenti fosforhappe anhüdriidi sisaldab superfosfaat.

13. Mitu kg superfosfaati vajatakse 100 ha suurusele põllule, kui 1 hektaar vajab 16 kg P_2O_5?

14. Kui palju 98%-list H_2SO_4 ja fosforiiti, mis sisaldab 80% $Ca_3(PO_4)_2$, läheb 1 kg superfosfaadi valmistamiseks?

IV peatükk.

GAASILISTE AINETE MOLEKULKAALU MÄÄRAMINE.

1. Avogadro seadus.

Vaatame, kuidas reageerivad gaasilises olekus olevad ained. Selleks võtame kaks paksuseinalist sama suurusega klaassilindrit ning täidame ühe vesinikuga ja teise klooriga. Katame silindrid klaasplaadikestega. Asetame silindrid avadega teineteise peale ja kõrvaldame ettevaatlikult katteplaadikesed. Seejuures tuleb vesinikuga täidetud silinder asetada allapoole. Vesinik kloorist kergema gaasina tõuseb ülespoole, kuna kloor raskema gaasina vajub allapoole; sel viisil teostub hea gaaside segunemine, mis on tarvilik selleks, et gaasid astuksid keemilisse reaktsiooni.

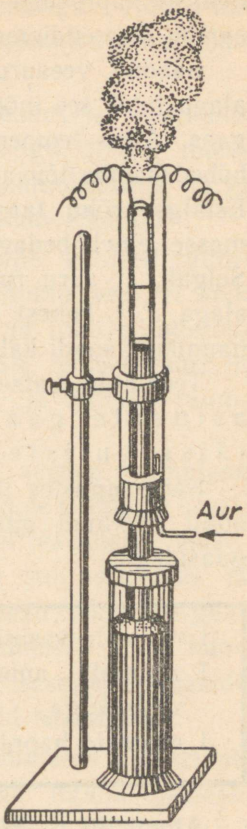
Katset ei tohi teostada otseses päikesevalguses. Valguse toimel võib reaktsioon toimuda nii kiiresti, et gaaside segu plahvatab. Kiire, kuid ohutu reaktsiooni teostumiseks asetatakse silindrid 60—80 cm kaugusele elektrilambist.

Peatselt valastub kloor. Silindrid suletakse uuesti klaasplaadikestega. Nüüd tuleb tõestada, et vesiniku ühinemisel klooriga tekkis uus aine. Selleks pistame ühte silindrisse põleva pirru. Kuna põlev pird kustub ja ka gaas ei sütti põlema, siis järgneb sellest, et silindris pole vesinikku. Teise silindrisse valame sinist lakmuslahust, mis värvub otsekohe

punaseks. Klooril pole sääraseid omadusi. Saadud uus aine on — kloorvesinik.

Teise katse jaoks võtame kaks võrdse ruumalaga silindrit, üks täidetud kloorvesinikuga ja teine ammoniaagiga. Silindrite ühendamisel täituvad nad paksu valge suitsuga, mis mõne aja möödumisel sadestub silindri seintele valge pulbri näol. Tekkinud pulber on ammoniaagi ühend kloorvesinikuga ja nimetatakse ammooniumkloriidiks (salmiaagiks).

Viimase katsena korraldame vesiniku ühinemist hapnikuga. Katse teostatakse nn. eudiomeetrilises torus, mis on jaotustega varustatud paksuseinaline klaastoru, mille kinnise otsa seintesse on joodetud kaks plaatinatraadikest. Täidame toru elavhõbedaga, suleme sõrmega toru otsa ja asetame kaussi elavhõbedaga. Seejärel juhime eudiomeetrisse paukgaasi (kaks ruumala vesinikku ja üks ruumala hapnikku) ja paigutame tema ümber teise avarama toru, millest juhitakse läbi aur temperatuuriga 100°. Kui paukgaas ei paisu enam, s. t. tema temperatuur on tõusnud 100°-ni, märgime üles paukgaasi ruumala ja elavhõbeda samba kõrguse eudiomeetris (joon. 53).



Joonis 53. Vee süntees vesinikust ja hapnikust eudiomeetris.

Vesiniku ühinemist hapnikuga kutsutakse esile elektrisädeme abil, mis tekitatakse toru seintesse joodetud traadikeste vahel induktorist saadud elektrivooluga. Vesiniku ühi-

nemisel hapnikuga tekib veeaur, seejuures tõuseb elavhõbedasamba tase eudiomeetris.

Saadud veeauru ruumala võrdlemiseks paukgaasi ruumalaga tuleb see mõõta samadel tingimustel, milles oli paukgaas. Auru temperatuur on sama mis paukgaasilgi. Elavhõbedasamba tõusust järgneb aga, et auru rõhk on alanenud. Esialgse rõhu taastamiseks süüvitatakse eudiomeeter anumasse elavhõbedaga, kuni samba algseisu saavutamiseni. Selgub, et auru ruumala võrdub gaasisegu $^2/_3$ esialgse ruumalaga, s. t. kahest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast hapnikust saadi kaks ruumala veeauru.

Teostatud katseist võime järeldada, et reaktsiooni astuvate gaaside ruumalad on lihtsais täisarvulistes suhetes.

Samasugustes lihtsais täisarvulistes suhetes on ka reaktsioonil tekkinud gaasilised ühendid reaktsioonist osavõtvate gaasidega.

1 ruumala vesinikku ühineb 1 ruumala klooriga,
1 ruumala ammoniaaki ühineb 1 ruumala kloorvesinikuga,
1 ruumala hapnikku ühineb 2 ruumala vesinikuga.

Atomistlik-molekulaarse teooria põhjal seisab ühinemisreaktsioon üksikute molekulide ja aatomite omavahelises ühinemises. Kuidas leida aga antud ruumalas olevate vesiniku või kloori molekulide arvu? Oletame, et võrdsete gaaside ruumalad sisaldavad ühesugusel temperatuuril ja rõhul võrdse arvu molekule. Niiviisi saame väga lihtsa kujutluse meie reaktsioonidest.

Esimese reaktsiooni puhul ühines üks kloori molekul ühe vesinikumolekuliga. Teise reaktsiooni puhul ühines kloor-

vesiniku molekul ühe ammoniaagimolekuliga. Kolmanda reaktsiooni puhul ühines kaks vesiniku molekuli ühe hapnikumolekuliga.

Terve rea keemiliste nähtuste põhjal teame, et tõesti üks molekul kloori ühineb ühe vesinikumolekuliga, et üks molekul ammoniaaki ühineb ühe kloorvesinikumolekuliga ja et üks molekul hapnikku ühineb kahe vesinikumolekuliga.

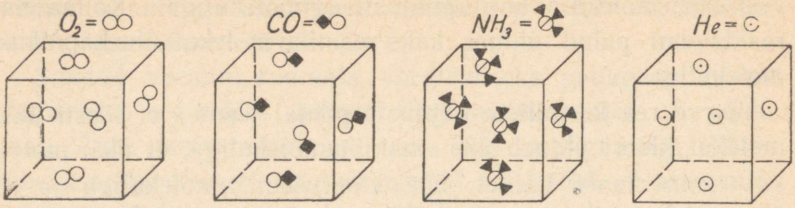
Tehtud oletuse kinnitamiseks, et gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdse arvu molekule, mainime veel, et kõik gaasid suhtuvad ühtlaselt temperatuuri ja rõhu muudatustesse; gaaside ruumala muutub tugevasti temperatuuri ja rõhu muutumisel, kuna tahkete kehade ja vedelike ruumala muutused on sel puhul väga väikesed.

Seega tekib mõte, et 1) gaaside ja aurude ruumalade muutused toimuvad molekulide vahemikkude muutuste arvel, sest gaaside molekulide endi ruumalad on äärmiselt väikesed, võrreldes gaasiga täidetud ruumala suurusega, 2) et ühesugustel füüsilistel tingimustel asetsevad isesuguste gaaside molekulid ühesugusel kaugusel üksteisest ja 3) kuna molekulid on väga väikesed, siis peavad isesuguste gaaside molekulide võrdsed hulgad omama võrdseid ruumalasid.

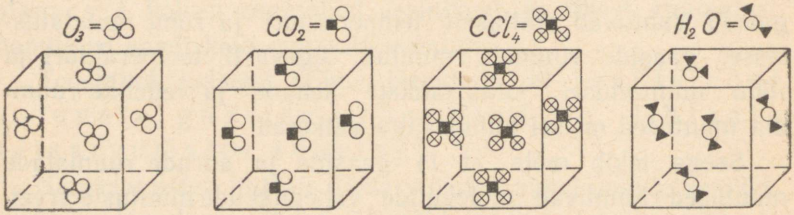
Oletuse, et kõikide gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdse arvu molekule, avaldas esimesena itaalia õpetlane Avogadro (1811). Tänapäeval tuntakse seda Avogadro seaduse nime all, mis on füüsika ja keemia tähtsamaid seadusi.

Seda seadust võime sõnastada järgmiselt: kõikide gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad ühesugusel temperatuuril ja rõhul võrdse arvu molekule.

Skemaatiliselt võib kujutada Avogadro seadust järgmiselt:



Joonis 54-a.



Joonis 54-b.

Kuubikud kujutavad mitmesuguste gaaside võrdseid ruumalasid võrdse molekulide arvuga.

Avogadro seadus kehtib ainult gaaside ja aurude kohta, vedelike ja tahkete kehade kohta seda rakendada ei saa, kuna viimaste molekulide vahemikud on väga väikesed. Tänapäeval on läinud korda määrata molekulide arvu, mis sisaldub 1 cm^3 mingis gaasis. Temas leidub $2{,}69 \cdot 10^{19}$ molekuli. Seda arvu on määratud mitmesuguste meetodite järgi ja kõikide määramiste tulemused on üksteisele väga ligidased.

2. Gaaside molekulide ehitusest.

Vaatleme nüüd ülaltoodud katset, mille tulemusel saadi ühe ruumala vesiniku ühinemisel ühe ruumala klooriga kaks ruumala kloorvesinikku.

1 ruumala vesinikku + 1 ruumala kloori = 2 ruumala kloorvesinikku.

Avogadro seaduse põhjal sisaldavad gaaside võrdsed ruumalad võrdse arvu molekule; ilmneb aga, et saadi niisama palju kloorvesiniku molekule, kui oli kloori ja vesiniku molekule kokku, s. t.:

m molekuli kloori + m molekuli vesinikku = 2m molekuli kloorvesinikku

1 ruumala + 1 ruumala = 2 ruumala

2 ruumala

Selline reageerivate gaaside ruumalade ja nendes olevate molekulide arvu vastastikune suhe on seletatav oletusel, et kloori ja vesiniku molekulid koosnevad kahest aatomist. Ainult sel puhul saadakse ühe molekuli kloori ühinemisel ühe molekuli vesinikuga kaks molekuli kloorvesinikku:

$$\underbrace{H_2 + Cl_2} = 2HCl$$

2 molekuli = 2 molekuli

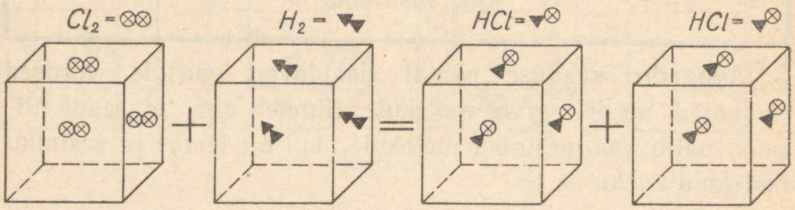
s. t. niisama palju molekule kloorvesinikku, kui oli kloori ja vesiniku molekule kokku.

Kui ruumala ühikus sisaldub m molekuli kloori ja m molekuli vesinikku, siis saadakse 2m molekuli kloorvesinikku:

$$mH_2 + mCl_2 = 2mHCl$$

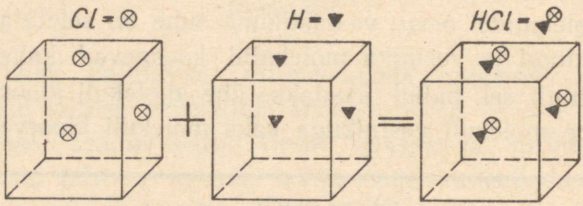
1 ruumala + 1 ruumala = 2 ruumala

Seda reageerivate gaaside molekulide arvu ja ruumalade vastastikust suhet võib kujutada skemaatiliselt järgmiselt:



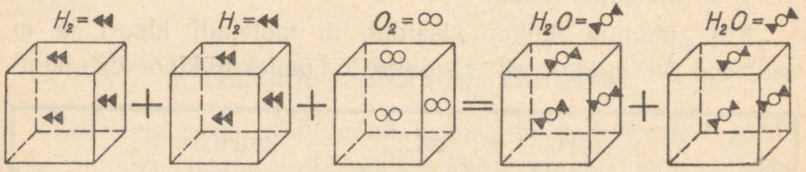
Joonis 54-c.

Juhul, kui reageerivate kloori ja vesiniku gaaside molekulid oleksid koosnenud ühest aatomist, oleksid kloori, vesiniku ja kloorvesiniku reageerimisel ilmnenud teistsugused ruumalalised suhted, mis oleksid olnud vastuolus toimetatud katsega:



Joonis 54-d.

Lähtudes oletusest, et vesiniku ja hapniku molekulid koosnevad kahest aatomist, võib samal viisil kujutada skemaati-



Joonis 54-e.

liselt kahe ruumala vesiniku ühinemist ühe ruumala hapnikuga ühes kahe ruumala veeauru tekkimisega (joon. 54-e).

Lähtudes katsete tulemustest ja Avogadro seadusest, võib järeldada, et gaaside molekulid, nagu on seda Cl_2, O_2, H_2, N_2, F_2, koosnevad kahest aatomist. Kuid mitte kõikide gaaside molekulid ei koosne kahest aatomist; näiteks koosneb osooni molekul O_3 kolmest aatomist, kuna inertsete gaaside He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn molekulid koosnevad ainult ühest aatomist.

3. Gaaside gramm-molekuli ruumala.

Gramm-molekuliks (lühendatult: g-moliks) nimetatakse aine hulka, mille mass grammides on võrdne aine molekulkaaluga. Näiteks H_2 g-mol on 2 g, O_2 g-mol on 32 g.

Tähistame vesiniku gramm-molekulis (2 g H_2) leiduvat molekulide arvu tähega n. Kuna hapnik on vesinikust 16 korda raskem, siis peaks n molekuli hapniku kaal võrduma $2 \times 16 = 32$ g, s. o. hapniku gramm-molekuliga. Samuti peaks ka n molekuli lämmastiku kaal võrduma lämmastiku gramm-molekuliga ehk 28 g jne.

Võib tuua veel järgmise näite.

Meil on kaks haavlikuhja; esimene kaalub 28 kg, kusjuures iga haavel kaalub 28 mg; teine kaalub 2 kg, siin kaalub iga haavel 2 mg. Mõlemas kuhjas on võrdne arv haavleid. Sama kehtib ka erisuguste ainete gramm-molekulide kohta. Gramm-molekul vesinikku kaalub 2 g, iga molekul vesinikku aga 2 hapnikühikut.

Sellest järgneb, et erinevate ainete gramm-molekulides on sama arv molekule. See arv on nüüd täpselt arvutatud ja võrdub $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Seda arvu nimetatakse Avogadro arvuks.

Teades 1 liitri kaalu, võime arvutada gaasi gramm-molekuli ruumala normaalseis tingimustes. Näiteks 1 liiter läm-

mastikku kaalub 1,25 g, kuna lämmastiku gramm-molekul võrdub 28 g.

Siit leiame, et lämmastiku gramm-molekuli ruumala on $\frac{28}{1,25} = 22,4$ l; hapniku kohta on see ruumala $\frac{32}{1,43} = 22,4$ l; vesinikul võrdub ta $\frac{2}{0,089} = 22,4$ l.

Kõikidel juhtudel on gaaside ruumalad võrdsed. See osutub Avogadro seadusest tulenevaks järelduseks: võrdsed arvud molekule omavad samadel tingimustel võrdseid ruumalasid.

Seega

kõikide ainete gramm-molekulid (g-molid) gaasilises olekus või aurudena omavad normaalsetes tingimustes (0° C temperatuuril ja 760 mm rõhul) võrdseid ruumalasid, ja nimelt 22,4 liitrit.

Kasutades arvu 22,4 liitrit, on kerge arvutada gaasiliste ainete molekulkaalu. Selleks leitakse ainult gaasilise aine 22,4 liitri kaal grammides. Saadud arv võrdubki molekulkaaluga.

Näiteks 1 liiter lämmastikku kaalub 0° ja 760 mm juures 1,25 g. Leida lämmastiku molekulkaal (x):

$$x = 1,25 \cdot 22,4 = 28 \text{ (g)}$$

Lämmastiku molekulkaal on 28 g.

See seadus kehtib ainult gaaside kohta. Gramm-molekul vedelikke ja tahkeid kehi sisaldab sama arvu molekule ($6,02 \cdot 10^{23}$), kuid omab erinevad ruumalad. Näiteks gramm-molekul väävelhapet on 98 g, tema ruumala on aga $\frac{98}{1,84} =$ $= 52,2$ (cm^3) (1,84 on väävelhappe erikaal), g-mol HNO_3 on 63 g, tema ruumala võrdub aga $\frac{63}{1,53} = 41,17$ (cm^3) jne.

Andmeid mõningate gaasiliste, vedelate ja tahkete ainete gramm-molekulide kohta.

Aine nimetus	Ühe gramm-molekuli kaal (g)	Molekulide arv gramm-molekulis	Gramm-molekuli ruumala normaal-seis tingimustes
Vesinik	2	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Hapnik	32	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Ammoniaak	17	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Süsihappegaas	44	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Soogaas ehk metaan . . .	16	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Heelium	4	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Vesi	18	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	umbes 18 cm^3
Väävelhape	98	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$\frac{98}{1{,}9} = 52{,}1$ cm^3
Lämmastikhape	63	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$\frac{63}{1{,}53} = 41{,}17$ cm^3
Naatriumkloriid	58,5	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$\frac{58{,}5}{2{,}17} = 27$ cm^3
Kaaliumhüdroksüüd . . .	56	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$\frac{56}{2.04} = 28{,}4$ cm^3

Harjutusi.

1. Leida gaasi molekulkaal, kui 1 liiter seda gaasi kaalub normaalseis tingimustes a) 0,09 g, b) 1,43 g, c) 2,89 g.
2. Leida a) 0,2 g-moli hapniku, b) 0,2 g-moli vesiniku, c) 1 g-moli vee ruumala normaalseis tingimustes.
3. Kui suur on kahest g-molist süsihappegaasist ja kolmest g-molist vingugaasist koosneva segu ruumala normaalseis tingimustes?
4. Leida ühe g-moli a) soolhappe, b) väävelhappe ruumala.

4. Gaasi molekulkaalu määramine.

Avogadro seadusel põhineb keemias molekulkaalu määramine.

Olgu leida süsihappegaasi (CO_2) molekulkaal. Esmalt tuleb leida, mitu korda on süsihappegaas vesinikust raskem.

Normaalseis tingimustes kaalub 1 liiter süsihappegaasi 1,97 g, kuna 1 liiter vesinikku kaalub samadel tingimustel 0,089 g. Siit järgneb, et süsihappegaas on $\frac{1,97}{0,089}$ ehk 22 korda raskem vesinikust.

Mingi gaasi teatud ruumala kaalu suhet vesiniku sama ruumala kaaluga nimetatakse *selle gaasi tiheduseks vesiniku suhtes* ja tähistatakse tähega *D*.

Seega oleks süsihappegaasi tihedus vesiniku suhtes $D = \frac{1,97}{0,089} \approx 22$. Et süsihappegaas on 22 korda raskem vesinikust, siis peab ka iga süsihappegaasi molekul olema 22 korda raskem vesiniku molekulist. Kuna vesiniku molekul koosneb kahest aatomist, siis on tema molekulkaal 2. Et aga süsihappegaasi molekul on 22 korda raskem vesiniku molekulist, siis on tema molekulkaal $2 \cdot 22 = 44$. Tähistades süsihappegaasi molekulkaalu tähega *M*, saame valemi:

$$M = 2D$$

Mingi gaasi molekulkaalu määramine toimub järgmise suhte abil:

$$D = \frac{\text{antud gaasi ühe liitri kaal}}{\text{vesiniku ühe liitri kaal}} \text{ ehk } \frac{xM}{xM_v} = \frac{M}{M_v} = \frac{M}{2};$$

seega

$$D = \frac{M}{2} \text{ ja } M = 2D$$

kus x — molekulide arv gaasi 1 liitris,
M — mingi gaasi molekulkaal,
M_v — vesiniku molekulkaal (= 2-ga).

Harjutusi.

1. Leida gaasi molekulkaal, kui ta tihedus vesiniku suhtes on a) $D = 20$, b) $D = 22$, c) $D = 29$.

2. Leida, mitu korda on a) CO, b) CH_4, c) CO_2, d) NH_3, e) SO_2, f) NO_2, g) NO raskem vesinikust.

3. Valge fosfori aurude $D = 62$. Leida tema molekuli valem.

5. Arvutusi gaasiliste ainetega.

Näide 1. Ülesanne. Kui suure ruumala võtab normaalseis tingimustes enda alla gaasisegu, mis koosneb 14 g lämmastikust ja 7 g vingugaasist?

Lahendus. Lämmastiku molekulkaal on $14 \cdot 2 = 28$.
Koostame võrde:

14 g lämmastikku — x g-moli N_2
28 g lämmastikku — 1 g-mol N_2

Siit leiame, et 14 g lämmastikku on 0,5 g-moli N_2.
CO molekulkaal on $12 + 16 = 28$.
Koostame võrde:

28 g — 1 g-mol CO
7 g — x g-mol CO

Siit leiame, et 7 g CO on $\frac{7}{28}$ ehk 0,25 g-moli CO, seega on segus $0,5 + 0,25 = 0,75$ g-moli.

Kuna mingi gaasi g-moli ruumala on 22,4 liitrit, siis võrdub 0,75 g-moli ruumala $22,4 \cdot 0,75 = 16,8$ (l).

Vastus: Gaasisegu ruumala normaalseis tingimustes on 16,8 liitrit.

Näide 2. Ülesanne. Kui palju kaalub gaasisegu, mis koosneb 5,6 liitrist lämmastikust ja 2,24 liitrist hapnikust?

Lahendus. 5,6 liitrile lämmastikule vastab $\frac{5,6}{22,4}$ ehk 0,25 g-moli N_2. Kuna lämmastiku molekulkaal on 28, siis kaalub 0,25 g-moli N_2 $28 \cdot 0,25 = 7$ (g).

2,24 liitrile hapnikule vastab $\frac{2,24}{22,4}$ ehk 0,1 g-moli O_2. Kuna hapniku molekulkaal on 32, siis kaalub 0,1 g-moli O_2 $32 \cdot 0,1 = 3,2$ (g).

Seega on segu kaal 7 + 3,2 = 10,2 (g).

Vastus: Gaasisegu kaalub 10,2 g.

Näide 3. Ülesanne. Mitu liitrit vesinikku, mõõdetud normaalseil tingimustel, reageerib 116 g puhta magnetrauamaagiga (Fe_3O_4) selle taandamisel rauaks?

Lahendus. Fe_3O_4 molekulkaal on $(56 \cdot 3) + (16 \cdot 4) = 232$.

116 g Fe_3O_4 vastab $\frac{116}{232}$ ehk 0,5 g-moli Fe_3O_4. Reaktsiooni võrrand:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

1 g-moli Fe_3O_4 taandamiseks vajatakse 4 g-moli H_2, 0,5 g-moli Fe_3O_4 taandamiseks vajatakse $4 \cdot 0,5$ ehk 2 g-moli H_2.

Kuna vesiniku g-moli ruumala normaalseis tingimustes on 22,4 liitrit, siis on 2 g-moli H_2 ruumala $22,4 \cdot 2 = 44,8$ (liitrit).

Vastus: 116 g Fe_3O_4 taandamiseks vajatakse 44,8 liitrit H_2.

Harjutusi.

1. Kui palju kaalub normaalseis tingimustes gaasisegu, mis koosneb a) 2 liitrist hapnikust ja 1 liitrist vesinikust, b) 8 liitrist lämmastikust ja 2 liitrist hapnikust?

2. Kui suure ruumala võtab normaalseis tingimustes enda alla gaasisegu, mis koosneb 7 g lämmastikust ja 8,5 g ammoniaagist?

3. Mitu liitrit hapnikku võib saada (normaalseis tingimustes) 5 g bertolee soola lagundamisel?

4. Mitu liitrit süsihappegaasi (normaalseis tingimustes) võib saada 1 kg kaltsiumkarbonaadi lagundamisel?

5. Kui suur ruumala süsihapendit (CO) reageerib normaalseis tingimustes raud(III)oksüüdiga (Fe_2O_3) 10 g raua tekkimisel?

6. Molekuli valemi leidmine.

Ülesanne. Leida gaasi molekuli valem, mis sisaldab 80% C ja 20% H ja mille tihedus vesiniku suhtes *(D)* on 15.

Lahendus. Leiame, mitu gramm-aatomit iga elementi leidub 100 g aines.

$$\frac{80}{12} = 6{,}67 \text{ g-aatomit C}; \quad \frac{20}{1} = 20 \text{ g-aatomit H.}$$

Järelikult tuleb iga C g-aatomi kohta

$$\frac{20}{6{,}67} \text{ ehk } 3 \text{ g-aatomit H.}$$

Aine lihtsaim valem oleks CH_3. Valemi $M = 2D$ põhjal leiame, et selle gaasi molekulkaal on

$$M = 2 \cdot 15 = 30$$

Seega ei ole antud gaasi molekuli valemiks mitte CH_3, vaid C_2H_6, sest $12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 = 30$.

Harjutusi.

1. Leida gaasi valem, kui on teada, et ta tihedus vesiniku suhtes on 28 ja 6 k.-ü. süsiniku kohta tuleb 1 k.-ü. vesinikku.
2. Leida gaasi molekuli valem järgmiste andmete põhjal: C — 85,7%, H — 14,3%; tihedus $D = 21$.
3. Leida gaasi molekuli valem järgmiste andmete põhjal: C — 40%, O — 53,3%, H — 6,7%; tihedus $D = 15$.
4. Leida gaasi molekuli valem järgmiste andmete põhjal: C — 92,3%, H — 7,7%; 1 liitri kaal normaalseis tingimustes 1,16 g.
5. Põletades 1,3 g ainet tekib 4,4 g süsihappegaasi ja 0,9 g vett. Selle aine aurude tihedus vesiniku suhtes on 39. Leida tema molekuli valem.

Laboratoorne töö.

Süsihappegaasi molekulkaalu määramine.

Gaasilises olekus oleva aine molekulkaal võrdub tema kahekordse tihedusega vesiniku suhtes.

$$M = 2D$$

kus D on gaasi ruumala kaalu suhe sama ruumala vesiniku kaaluga.

Järelikult on uuritava aine molekulkaalu määramiseks küllaldane teada tema teatud ruumala kaalu gaasilises olekus ja sama ruumala vesiniku kaalu samades tingimustes.

Käesoleva töö puhul leitakse ainult uuritava gaasi kaal, kuna vesiniku liitrikaalu 0° ja 760 mm juures eeldame antuna (0,09 g).

Katse läbiviimine.

1. Kaaluge korgiga suletud kolb. Märkige üles kolvi ja temas asuva õhu kaal.
2. Täitke kolb süsihappegaasiga (Kipp'i aparaadist). Sissevoolutoru ots asetada kolvi põhja. Kontrollige kolvi täitumist gaasiga põleva tiku abil (tikk peab kustuma). Põlev tikk tuleb hoida kolvi ava kohal. Pärast kolvi täitumist gaasiga sulgege kolb sama korgiga.
3. Kaaluge kolb ühes temas oleva gaasiga. Märkige üles kolvi kaal gaasiga.
4. Juhtige kolbi teist korda CO_2 (Kipp'i aparaadist). Veenduge tema täitumises gaasiga. Kaaluge teda teistkordselt. Korrake seda kuni püsiva kaalu saamiseni. Märkige üles kolvi kaal süsihappegaasiga.
5. Täitke kolb (kuni korgini) veega ja määrake kolvis oleva vee ruumala mensuuri abil. Selliselt leitakse kolvi ruumala.

Ülestähenduste vorm.

1. Kolvi kaal ühes õhu ja korgiga — a
2. Kolvi kaal ühes süsihappegaasi ja korgiga — b
3. Kolvi ruumala — V
4. Temperatuur — $t°$
5. Rõhk — P (elavhõbedasamba mm-tes)

Tulemuste läbitöötamine.

1. Leida kolvis oleva õhu ruumala V_0 normaalseis tingimustes, kasutades selleks järgmist valemit:

$$V_0 = \frac{V \cdot P \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$$

kus V — kolvi ruumala,
P — atmosfäärne rõhk,
T — absoluutne temperatuur,
T_0 — 273°,
P_0 — normaalne rõhk.

2. Leida kolvis oleva õhu kaal c, teades, et 1 liiter õhku kaalub normaalseis tingimustes 1,29 g.

3. Leida kolvi ruumalale vastava vesiniku hulga kaal *d*, teades, et 1 liiter vesinikku kaalub normaalseis tingimustes 0,09 g.

4. Leida kolvi puhaskaal (a — c); selleks lahutada kolvi ja õhu kogukaalust temas leiduva õhu kaal.

5. Leida kolvis oleva süsihappegaasi kaal g_{CO_2}:

$$g_{CO_2} = b\text{-}(a\text{-}c)$$

6. Leida süsihappegaasi tihedus vesiniku suhtes:

$$D = \frac{g_{CO_2}}{d}$$

7. Leida süsihappegaasi molekulkaal:

$$M = 2D$$

V peatükk.

SÜSINIKU RÜHM.

A. SISSEJUHATUS.

Nagu juba teame, on süsinikul (C) ja ränil (Si) suur sarnasus. See avaldub, nagu ka teiste meie poolt vaadeldud mittemetallide juures, ühesuguses valentsis, ühesugust tüüpi ühendite olemasolus hapnikuga. Näiteks:

$\overset{IV}{CO_2}$	$\overset{IV}{SiO_2}$
süsinikoksüüd	ränidioksüüd

Need hapendid on hapete anhüdriididekS.

H_2CO_3	H_2SiO_3
süsihape	ränihape

Neile hapetele vastavad ühetüübilised soolad, näiteks:

Na_2CO_3 — süsihapu naatrium
Na_2SiO_3 — ränihapu naatrium

Peale selle on süsinikul ja ränil terve rida analoogilisi omadusi.

Süsinikule ja ränile on väga lähedased veel kolm elementi: germaanium (Ge), tina (Sn) ja seatina ehk plii (Pb), milledel aga on teravalt väljendatud metallilised omadused.

Kõigil neil elementidel on rida sarnaseid omadusi, mille tõttu D. I. Mendelejev asetas nad kõik perioodilise süsteemi IV rühma ja nimetas seda süsiniku rühmaks.

Käesolevas peatükis vaatleme ainult süsinikku ja räni, jättes tutvumise teiste selle rühma elementidega edaspidiseks, kuni metallide käsitlemiseni.

B. SÜSINIK.

1. Süsinik — *Carboneum.*

Keemiline sümbol C; aatomkaal 12.

Asub Mendelejevi tabelis IV rühma II reas.

Süsinik looduses. Nagu teada, esineb süsinik vabal kujul söe, teemandi ja grafiidi näol. Peale selle leidub looduses veel koostiselt söega sarnaseid aineid. Nende hulka kuuluvad tavalised looduslikud, kaevandatavad söed. Tuntakse kolm kaevandatava söe liiki: 1) antratsiit — kõige väärtuslikum kaevandatavaist sütest, kuna ta sisaldab keskmiselt 95% süsinikku, mille põlemisel vabaneb väga palju soojust; 2) kivisüsi — sisaldab 75—90% süsinikku; 3) pruunsüsi — sisaldab 65—70% süsinikku.

Kaevandatava söe tagavarade suhtes on NSV Liidul teine koht maailmas.

Stalinlike viisaastakute jooksul on rajatud ja avatud palju uusi söebasseine, näiteks Kuznetski, Karaganda, Tšeremhovo ja Petšora basseinid.

Kaevandatava söe hulka kuulub ka turvas, mis sisaldab kuni 65% süsinikku. Süsinikku leidub looduses ka rohkearvuliste keemiliste ühendite näol. Süsinikku leidub paljudes, looduses väga levinud mineraalide koostises.

Maakera pinnal leidub hiigelhulkades kivimit, mis oma koostiselt on kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$). Lubjakivi, kriidi ja marmorina moodustab ta kohati suure paksusega lademeid ja üksikuis kohtades isegi terved mäed. Süsinikku leidub ka teistes mineraalides, näiteks magnesiidis ($MgCO_3$), dolomiidis ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), rauapaos ($FeCO_3$).

Looduslik vesi sisaldab alati süsihappegaasi ja mitmesuguseid süsihappe soolasid. Näiteks mineraalvete allikad. Õhus leidub süsinikku CO_2 kujul. Nafta sisaldab süsinikku suurtes hulkades, keskmiselt 85,5%.

Ning lõpuks — taimede, loomade ja inimeste kehad on moodustatud aineist, millede koostisse kuulub peamiselt süsinik. Neid aineid nimetati orgaanilisteks ühenditeks. Tuntakse ligi 1 000 000 orgaanilist ühendit, kuna teiste elementide ühendeid pole rohkem kui 30 000. Seega on süsinik üheks kõige levinumaks elemendiks Maakeral, kuigi teda leidub maakoores mitte üle 0,2%. Oma arvurikaste ühendite tõttu on süsinik eri olukorras teiste elementide suhtes. Nende ühenditega tutvume järgmises klassis.

Süsiniku allotroopia. Vaba süsinik esineb looduses kolmes allotroopses teisendis: teemandi, grafiidi ja söe näol.

1. Teemant on värvuseta läbipaistev kristalne aine. Murrab tugevasti valguskiiri. Teemant on kõige kõvem aine. Olles väga kõva, on teemant samal ajal ka väga rabe. Tema erikaal on 3,51.

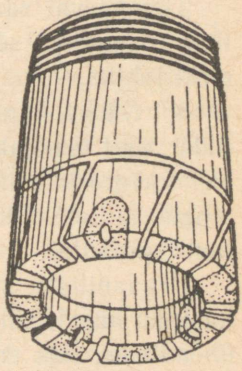
Hapnikus kuumutamisel põleb teemant süsihappegaasiks.

Teemandi erandlik kõvadus võimaldab tema kasutamist klaasilõikamisel, kõvade kivide ja teiste materjalide töötlemisel. Möödunud sajandi teisel poolel hakati teemante kasutama kõvade kivimite puurimisel, mida tänapäeval kasutatakse eriti laialdaselt. Teemantpuurimisel kasutatakse torupuure, mille

otsa on asetatud rida teemante (joon. 55). Teemantpuuriga saab puurida kõige kõvemaid kivimeid naftatootmisel, kaevuste, tunnelite jne. ehitamisel. Tänu teemandile, arenesid tunduvalt tunnelite ehitamine ja mäetööstus ning tema abil saavutatakse nüüd suuri töökiirusi.

Teemantpulbrit kasutatakse kalliskivide ja ka teemandi enda lihvimiseks.

Puhtaid ja värvusetuid teemante leidub looduses harva ja neid hinnatakse kõrgelt, kõige sagedamini leidub kollase, roosa ja musta värvinguga teemante. Teemantidel ilmub pärast lihvimist ja poleerimist neile iseloomulik sära. Lihvitud korrapärase kujuga teemante nimetatakse briljantideks. Suure valgusemurdumise ja sellest tingitud «värvide mängu» tõttu hinnatakse neid väga ehteasjadena. Teemantide ja teiste kalliskivide kaalu avaldatakse nn. karaatides. Üks karaat on ligikaudu 0,2 g.



Joonis 55. Teemantpuur.

Suuri teemante leidub looduses võrdlemisi harva, tavaliselt väiksemate kristallide näol, mis asetsevad kivimites või uhtliivas. Kõige suurem seni leitud teemant kaalub 620 g.

Kõige rikkamad teemandikaevandused asetsevad Lõuna-Aafrikas, Lõuna-Ameerikas ja Indias.

2. Grafiit on tumehall kristalne, nõrga metallise läikega aine. Ta on liblelise struktuuriga. Erikaal 2,17 kuni 2,3. Vastandina teemandile on grafiit väga pehme ja katsudes rasvane. Ta lõhestub kergesti väga õhukesteks lamedaiks libledeks. Kui tõmmata grafiidi tükiga üle paberi, siis jätab ta tumeda jälje. Õhu käes ei sütti isegi väga tugeval kuumuta-

misel, kuid hapnikus põleb ta süsihappegaasiks. Grafiit juhib hästi elektrit.

Grafiidist valmistatakse elektriahjude elektroode. Grafiidi ja savi segust valmistatakse tulekindlaid tiigleid, mida kasutatakse metallide ja nende sulamite sulatamisel. Grafiidi ja savi segust pressitakse pliiatsite südamikud, mille savisisalduse vähenemisega suureneb pliiatsi pehmus. Grafiidi pulbrit tarvitatakse määrdeõlide asemel kõrgeil temperatuuridel töötavate masinaosade määrimiseks. Väga hea määrdeaine on ka õlis hõõrutud grafiit. Meil leidub suuri ja kvaliteetseid grafiidilademeid Siberis, Ukrainas ja mujal.

Tänapäeval saadakse kunstlikku grafiiti tõrva ja vähese liiva lisandiga segatud teralise koksi või söe kuumutamisel elektriahjus.

3. S ü s i. Amorfset süsinikku nimetatakse söeks. Harilikku sütt saadakse mitmesuguste süsinik-ühendite, peamiselt loomse ja taimse päritoluga ja ka teiste nn. orgaaniliste ainete mittetäielikul põlemisel või kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta.

Orgaaniliste ainete kuumutamisel ilma või vähese õhuhapniku juurdepääsuta lagunevad need terveks reaks süsinikuühenditeks, mis eralduvad aurude ja gaaside näol. Suurem osa süsinikust jääb järele söe näol.

Niisugust orgaaniliste ainete lagundamisprotsessi ilma õhu juurdepääsuta nimetatakse **kuivdestillatsiooniks.**

Sõltuvalt kuivdestillatsiooni lähteainest saadakse mitmesuguseid söeliike: puusüsi, kondisüsi, koksi, tahma jne. Puusütt saadakse mitmesuguste puuliikide kuumutamisel; kondisüsi tekib kontide kuumutamisel; koksi saadakse kivisöe kuumutamisel.

Puhas süsinik on tahm ehk nõgi, mis eraldub rasvade, õlide, tõrva, vaigu, nafta, tärpentiini, kasetohu jt. süsinikurikaste ainete mittetäielikul põlemisel.

Süsi kuulub kõige raskemini sulavate ainete hulka. Tema sulamistemperatuur on 3500° ligi. Söe sulamist täheldatakse ainult väga tugeva elektrivoolu juhtimisel läbi söevarda. Sel puhul tekkinud sulasöe tilgad muunduvad tahkumisel puhtaks grafiidiks. Süsi on lahustumatu tavalistes lahustites, kuid lahustub paljudes sulametallides, näiteks rauas, niklis, plaatinas. Süsiniku erikaal kõigub 1,8 ja 2,1 piirides.

P u u s ü s i. Puusütt saadakse puu kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta, s. o. kuivdestillatsioonil. Puu keemilises koostises leidub põlevaid orgaanilisi aineid, vähesel määral anorgaanilisi aineid, mis põlemisel moodustavad tuha, ja suuremal või vähemal määral vett.

Puusöe valmistamine toimub kahel viisil. Vanemal ja lihtsamal viisil — miilimisel laotakse halud suurde kuhikusse, mis kaetakse mätastega. Õhu juurdevooluks jäetakse miilisse väiksemad avaused. Miilimisel põleb osa puust ära, kuid suurem osa muundub puusöeks. Tänapäeval toimub puu söestumine suurtes raudretortides, mis võimaldavad kuivdestillatsioonil tekkivaid väärtuslikke produkte — puupiiritust, äädikhapet jt. kinni püüda.

Kuivdestillatsioonil saadud puusüsi säilitab puu esialgse poorse struktuuri. Vette visatud puusöetükk ujub veepinnal, sest poorides olev õhk hoiab teda ülal. Kuid sama süsi pulbristatuna vajub kohe vee alla.

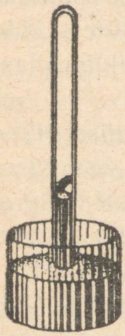
Söe adsorptsioonivõime. Puusöe tähtsaimaks omaduseks on tema võime neelata ehk adsorbeerida gaase ja paljusid lahustunud aineid.

Et jälgida gaasi neelamist söe poolt, korraldame järgmise katse.

Täidame katseklaasi gaasilise ammoniaagiga ja asetame avaga kaussi elavhõbedaga. Siis kuumutame põletil tükikest puusütt, asetame jahtumiseks elavhõbedasse ja viime teda sealt välja võtmata ammoniaagiga

täidetud katseklaasi. Süsi tõuseb katseklaasis elavhõbeda pinnale ja neelab ammoniaagi, mida võib märgata kohe algavast elavhõbedasamba tõusust (joon. 56).

Söe neelavat toimet lahusesse selgitab järgmine katse.



Joonis 56. Ammoniaagi adsorbeerimine söe poolt.

Võtame mingisuguse värvistatud lahuse (lakmuse, fuksiini, indigo või mõne teise aine lahuse), lisame temale peenestatud sütt ja loksutame või soojendame veidi aega. Lahus valastub; selles võib kergesti veenduda lahuse filtreerimisel.

Söe omadust neelata oma pinnaga gaase ja lahustunud aineid nimetatakse **adsorptsioonivõimeks,** ja nähtust — **adsorptsiooniks** (ladinakeelse sõna *«adsorbere»* — «kinni hoidma» järgi).

Puusõe adsorptsioonivõime avastas a. 1785 vene füüsik, akadeemik Lovits, kes esimesena praktikas adsorbeerijana kasutas sütt.

Akadeemik Lovits.

Tovii Jegorovitš Lovits (1757—1804) oli kuulsa vene õpetlase Lomonossovi järglaseks Vene Teaduste Akadeemia keemia kateedril. Lovitsa isa oli astronoomia-professor ja Vene Teaduste Akadeemia liige.

Noor Lovits lõpetas Vene Teaduste Akadeemia juures asuva gümnaasiumi. Tundes huvi keemia vastu, siirdus ta a. 1780 Göttingeni ülikooli oma hariduse lõpuleviimiseks. Lõpetanud a. 1783 ülikooli, pöördus ta tagasi Venemaale ja asus apteekrina tööle õukonna apteeki.

Selle apteegi laboratooriumis tegi Lovits juba järgmisel aastal oma esimese avastuse. Ta avastas puusõe adsorbeeriva toime lahustunud aineisse. See avastus andis temale aukoha keemia ajaloos.

Tõsise teadlasena ei rahuldunud Lovits ainult selle fakti avastamisega. Toimetades lugematu arvu katseid, uuris ta täpselt söe mitmekesist kasutamist adsorbendina. Ta uuris söepulbri toimet mitmesugustesse püretatud vedelikesse. Ta avastas, et süsi puhastab mustusest igasuguseid soolalahuseid, valastab värvainete lahuseid, selgestab mee, siirupi ja teiste

mahlade värvust. Edasi uuris Lovits söe toimet mitmesugustesse lõhnavaisse vedelikesse. Selgus, et söe abil on võimalik kõrvaldada viinast puskarilõhna ja -maitset, puhastada seismisest halvasti lõhnavat vett, muutes seda joogikõlblikuks. Need avastused võeti juba 1790. a. laialdaselt kasutamisele laevastikus joogivee ja piiritusevabrikutes toorpiirituse puhastamiseks.

Peale selle avastas Lovits ka söe antiseptilise toime, meetodi säilitada liha mädanemisest, kõrvaldada suu halba lõhna jm.

Lovitsa avastused avaldasid suurt mõju õpetlastele. Neil avastustel on ka tänapäeval määratu suur tähtsus. Söe adsorptsioonivõimet kasutatakse laialdaselt tööstuses ja riigikaitses. Õpetus adsorptsioonist moodustab suure ja tähtsa peatüki tänapäeva füüsilises keemias.

Lovitsa teaduslik ja praktiline tegevus ei jäänud tähelepanematuks: a. 1788 valis Teaduste Akadeemia ta korrespondeerivaks liikmeks ja a. 1793 korraliseks akadeemikuks.

Akadeemik Lovits uuris laialdaselt ainete kristallisatsiooni nähtusi. A. 1788 avastas ta veeta äädikhappe kristalli, mida ta nimetas jää-äädikaks (see nimi on säilinud tänapäevani). Ta avastas lahuste üleküllastumise ja allajahtumise nähtusi ning kristallide kasvatamise. Lovits esines ettepanekuga kasutada korduvat kristallisatsiooni ainete täielikuks puhastamiseks lisanditest. Tänapäeval kasutatakse seda menetlust laialdaselt.

Lovits esitas esimesena külmutussegude retsepte, mis põhiliselt on säilinud tänapäevani. Näiteks avastas ta a. 1798, et 3-st osast lumest ja 4-st osast kristallilisest kloorkaltsiumist koosnev segu alandab temperatuuri kuni —50°-ni, mis edaspidiste täpsemate määramistega peaaegu ühtus.

Kasutades kristallisatsiooni nähtuste uurimisel mikroskoopi, avastas Lovits a. 1798 soolade mikroskoobilise kiiranalüüsi soolakristallide kuju põhjal. Sellega ta rajas mikroskoobilise analüüsi, mida hakati kasutama laialdaselt alles 100 aastat pärast Lovitsat.

Peale selle avastas a. 1789 mitmealuseliste hapete omaduse anda kaks rida soolasid — normaalseid ja hapusid.

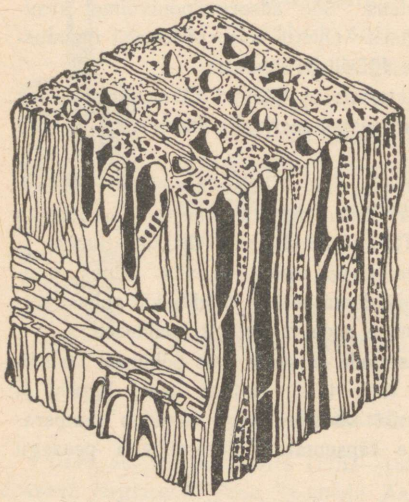
Lovitsa ülalnimetatud laialdased uurimused köitsid tol ajal teiste teadlaste tähelepanu, kuid ununesid edaspidi ja omistati teistele õpetlastele. 1852. a. alates ei mainita Lovitsa nime enam Lääne-Euroopa keemia ja füüsika õpikuis.

Lovitsa tööd panid aluse paljudele füüsilise keemia osadele, kusjuures mõningad neist, sarnaselt Lomonossovi töödega, ennetasid tunduvalt tolleaegse teaduse ja olid arusaamatud kaasaegseile.

Lääne-Euroopa õpetlaste poolt vaigiti Lovitsa tööd mitmekümnete aastate jooksul surnuks ja rida tema avastusi omistati aluseta teistele. Parandades ajaloolist ülekohut, võime tänapäeval täie õigusega nimetada Lovitsat üheks füüsilise keemia rajajaks.

Lovits oli hiilgav katsetaja ja terane täheldaja. Tema nimi jääb igaveseks püsima keemia ajaloos.

Adsorptsioonivõime on teatud astmeni omane kõikidele tahkeile kehadele ning sõltub tunduval määral keha välispinna suurusest: pulbrikujulistel kehadel on suurem adsorptsioonivõime kui samast ainest suurtel kompaktseil tükkidel. Eriti suur on söe adsorptsioonivõime, kuna puusüsi puidu poorse struktuuri säilitamisega omab väga suurt välispinda.



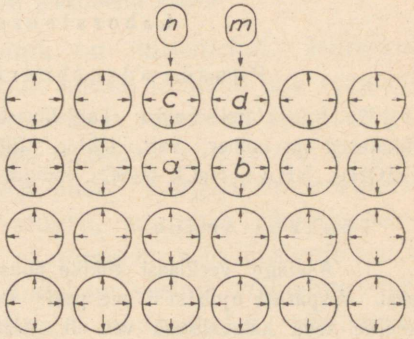
Joonis 57. Puidu struktuur.

Puitu läbib tavaliselt määramatu hulk mikroskoopilisi torukesi ja kanaleid. Need kanalid säilivad söestruktuuris, olles seega söe suure poorsuse ja välispinna põhjustajaiks, mille tõttu ta teisi aineid hästi adsorbeerib (joon. 57). Toome mõningaid andmeid söe adsorptsioonivõime kohta. Näiteks adsorbeerib 1 cm^3 sütt harilikul temperatuuril ja normaalsel rõhul 90 cm^3 ammoniaaki, 85 cm^3 kloorvesinikku, 65 cm^3 väävlishapendit jne.

Adsorptsiooninähtuse olemus seisab selles, et söe välispinnale tõmbuvad ligi ja kogunevad adsorbeeritava aine molekulid, moodustades väga õhukese välise kirme — ühe molekuli paksusega.

Adsorptsiooninähtust võib seletada järgmiselt.

Kõik ained koosnevad osakestest — molekulidest, millede vahel mõjuvad külgetõmbejõud, mistõttu keha hoiab alal oma kuju ja ruumala. Leppeliselt kujutame neid molekule edaspidi kerakestena. Tahke aine sisemuses olevate molekulide, näiteks kerakeste a ja b külgetõmbejõud on tasakaalustatud neid ümbritsevate naaberkerakeste külgetõmbejõududega. Tahke keha välispinnal olevail molekulidel, näiteks kerakestel c ja d, on külgetõmbejõud ainult osaliselt tasakaalustatud. Tasakaalustamata külgetõmbejõududega tahke keha pindmised molekulid (kerakesed c ja d) võivad külge tõmmata ja kinni hoida nendega kokkupuutuvaid gaasimolekule (n ja m) (joon. 58).



Joonis 58. Adsorptsiooni skemaatiline seletus.

Söe adsorptsioonivõime suurendamiseks tuleb tema välispind vabastada sellesse jäänud kuivdestillatsiooni jääkidest, nagu tõrvast ja teistest ainetest. Kuumutades sellist sütt täiendavalt ilma õhu juurdepääsuta ülekuumutatud auruvoolus, kõrvaldatakse kõik kuivdestillatsiooni jäägid. Sel viisil suureneb söe poorsus ja kasvab tema aktiivsus. Sellist sütt nimetatakse **aktiveeritud söeks.**

Eriti hästi adsorbeerib mitmesuguseid gaase erilisel viisil töödeldud aktiveeritud süsi.

Aktiveeritud söe adsorptsioonivõime on eriti suur. Näiteks adsorbeerib 1 cm^3 aktiveeritud sütt harilikes tingimustes umbes 500 cm^3 kloori. See on seletatav aktiveeritud söe

eriti suure välispinnaga. Näiteks on ühe grammi aktiveeritud söe kogu välispinna suurus 300 kuni 1000 m^2.

Peale söe kasutatakse adsorbeerivate ainetena ehk adsorbentidena veel paljusid tahkeid ja vedelaid aineid, kuid parimateks adsorbentideks osutuvad siiski tahked ained.

Põhjapanevaid uurimisi adsorptsiooni alal on toimetanud vene õpetlane N. A. Šilov.

Laboratoorsed tööd.

Puusöe adsorbeerivad omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, raudtraat, puusöe tükikesed ja pulber, vatt, lehter, filter, väävelvesinikvesi, $Pb(NO_3)_2$, $Ca(OH)_2$, NH_4Cl, NaCl, H_2SO_4, indigo, fuksiini ja lakmuse lahused.

Töö teostamine.

1. Asetage veeklaasi tükike puusütt ja veenduge, et ta ujub vee peal. Mispärast ujub süsi vee peal? Pange raudtraat söetükile ümber ja keetke teda katseklaasis vee all. Võtke söetükk pärast keetmist veest välja, võtke traat ümbert ära ja proovige, kas süsi veel ujub vee peal. Tehke järeldus. Mis toimus söega keetmisel?

2. Valage katseklaasi väga lahjat väävelvesiniku vesilahust. Puistake sinna söe pulbrit ja loksutage tugevasti teatud aeg. Filtreerige saadud segu ja veenduge, kas filtraat lõhnab veel väävelvesiniku järele. Tehke järeldus.

3. Pange kuiva katseklaasi $Pb(NO_3)_2$ kristallike ja soojendage seda seni, kui katseklaasis ilmuvad NO_2 pruunid aurud. Seejärel puistake samasse katseklaasi söe pulbrit ja, kattes katseklaasi suudme pöidlaga, loksutage tugevasti. Pange tähele pruunide aurude kadumist.

4. Haarake traadi abil kaks söetükikest ja kuivatage nad piirituse leegil. Seejärel segage paberilehel veidi kustutatud lupja ja niisama palju salmiaaki, puistake segu katseklaasi, soojendage seda ja laske katseklaasi raudtraadi otsas tükike sütt. Hoidke söetükike katseklaasis nii, et ta ei puutuks kokku reageeriva seguga. Katseklaasi suue korkige vatitükikesega.

Samaaegselt puistake teise katseklaasi veidi keedusoola, valage

sinna veidi kontsentreeritud väävelhapet ja soojendage kergelt. Seejärel laske katseklaasi traadi otsas tükike sütt, hoides teda reageeriva seguga kokku puutumast. Katseklaasi suue korkige vatiga kinni.

Võtke söetükid mõlemast katseklaasist välja, viige nad kokkupuutesse ja jälgige suitsutaolise aine tekkimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugust söe omadust illustreerib vaadeldav nähtus?

5. Valage katseklaasi $^1/_3$ ulatuses indigo lahjendatud lahust (võib olla ka fuksiin või lakmus), puistake sinna ka söe pulbrit ja keetke. Seejärel filtreerige puhtasse katseklaasi.

Vaadelge lahuse valastumist (kui lahus ei valastu, siis soojendage teda uuesti). Missugust söe omadust illustreerib katse?

Süsiniku omadused. Süsinik on mittemetall. Harilikul temperatuuril ei lahustu süsinik üheski lahustis ega reageeri ühegi teise ainega. See on seletatav süsiniku inertsusega, kuna süsiniku aatomite vaheline keemiline seos teemandi, grafiidi ja söe kristallides on väga püsiv. Kõrgeil temperatuuridel, eriti volta kaare temperatuuril, suureneb süsiniku keemiline aktiivsus selle tõttu, et nõrgeneb seos üksikute aatomite vahel. Nimetatud tingimustel on süsinik võimeline energiliselt reageerima hapnikuga, moodustades süsihappegaasi (CO_2) või süsinikoksüüdi (CO):

$$2C + O_2 = 2CO \qquad \text{või} \qquad C + O_2 = CO_2$$

Hõõguv süsi ühineb kergesti väävliaurudega ja tekitab väävelsüsinikku:

$$C + 2S = CS_2$$

Väävelsüsinik on värvuseta, ebameeldiva lõhnaga vedelik. Väävelsüsinik on väga mürgine ja tulekardetav. Ta on hea lahusti. Teda kasutatakse võitluses suslikutega ja teiste aidakahjuritega.

Kuna süsinik kõrgel temperatuuril ühineb kergesti hapnikuga, siis on ta suuteline ühinema ka teiste ainete seotud hapnikuga, mistõttu ta osutub suurepäraseks taandajaks.

Sellel põhineb metallide taandamine metallide oksüüdidest, näiteks:

$$PbO + C = Pb + CO$$

Süsiniku taandavaid omadusi kasutatakse tehnikas laialdaselt metallide väljasulatamisel maakidest.

Väga kõrgeil temperatuuridel ühineb süsinik tihti metallidega, moodustades **karbiide,** s. t. metalliühendeid süsinikuga. Suurima tähtsusega on kaltsiumkarbiid (CaC_2):

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Nimetatud protsess teostub elektriahjus 3000° temperatuuril.

Kaltsiumkarbiidi kasutatakse põleva atsetüleengaasi (C_2H_2) saamiseks:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

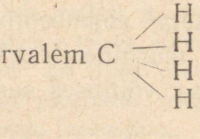
Atsetüleeni kasutatakse tehnikas atsetüleen-hapnikleegi saamiseks metallide keevitamisel ja lõikamisel. Teisi karbiide käsitletakse vastavate elementide juures.

Vesinikuga moodustab süsinik väga palju ühendeid – üle 1000, näiteks metaani (CH_4), atsetüleeni (C_2H_2) jt. Süsiniku ja vesiniku ühendeid nimetatakse süsivesinikeks. Neid käsitletakse orgaanilises keemias.

Süsinik ühineb otseselt vesinikuga kõrgel temperatuuril ja moodustab **metaani,** mille valem on CH_4:

$$C + 2H_2 = CH_4$$

Struktuurvalem

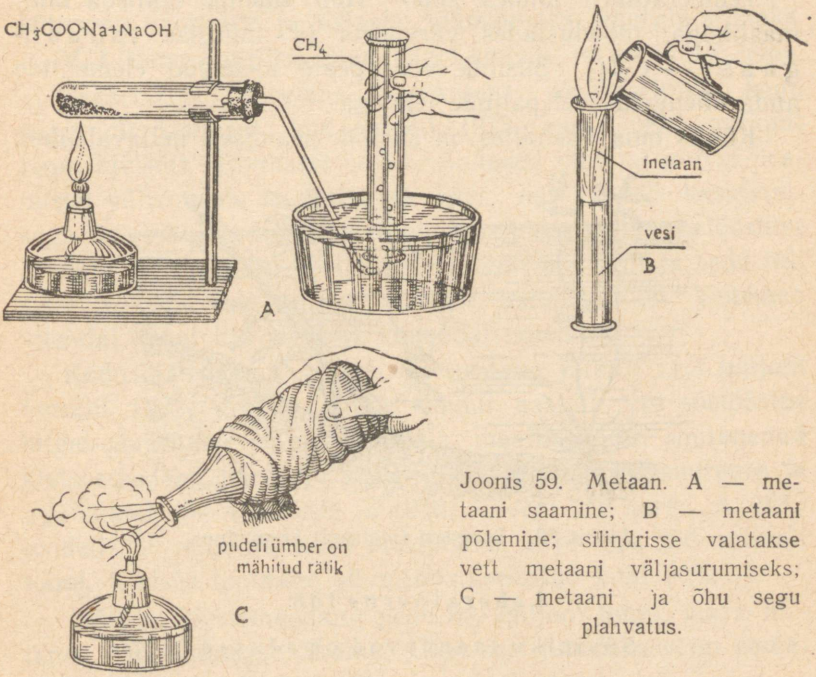


Laboratooriumis saadakse metaani naatriumatsetaadi ja naatriumhüdroksüüdi segu kuumutamisel (joon. 59):

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4\uparrow$$

Metaan on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Süttib kergesti, mille tõttu teda kasutatakse tööstuses küttegaasina. Puhas metaan põleb rahulikult, õhuga segatuna aga plahvatab. Põlemisel tekivad süsihappegaas ja vesi:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$



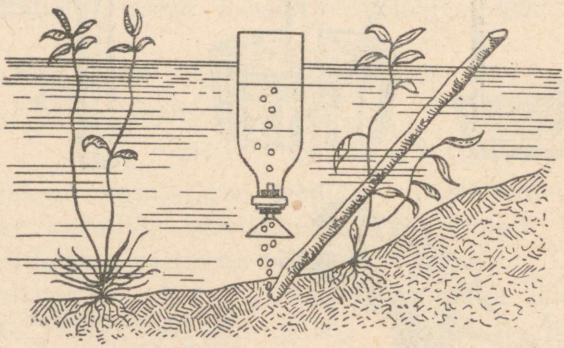
Joonis 59. Metaan. A — metaani saamine; B — metaani põlemine; silindrisse valatakse vett metaani väljasurumiseks; C — metaani ja õhu segu plahvatus.

Metaani leidub looduses vabas olekus. Ta tekib taimede ja loomade mädanemisel ilma õhu juurdepääsuta. Selle tõttu ta eraldub järvedes ja soodes (joon. 60). Peale selle võib teda leiduda nafta puur-aukudes ja kivisöelademete vahel. Sageli eraldub teda maa seest loodusliku gaasina. NSV Liidu territooriumil on palju looduslike gaaside leiukohti, millede gaas sisaldab 50—100% metaani.

Loodusliku gaasi tähtsamad leiukohad asuvad Kaukaasias, Volgamail ja mujal. Loodusliku gaasi tagavarad on väga suured Saraatovi piirkonnas. Valitsuse otsusel ehitati võimas gaasijuhe Saraatovist Moskvasse, mis varustab Moskva käitisi ja elamuid Saraatovi gaasiga.

Temperatuuril umbes 2000° võib süsinik ühineda lämmastikuga, moodustades värvuseta ja mürgise tsüaangaasi — C_2N_2. Süsinik võib peale loeteldud elementide anda ühendeid veel paljude teistega.

Kõigis oma ühendites on süsinik peamiselt neljavalentne.



Joonis 60. Soogaasi (metaani) kogumine.

Laboratoorne töö.

Süsiniku taandavad omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, gaasijuhtetoru, statiiv, CuO, söe pulber, $Ca(OH)_2$ lahus.

Töö teostamine.

Asetage kuiva katseklaasi veidi vask(II)oksüüdi tükkidena, lisage sinna niisama palju söe pulbrit ja segage nad katseklaasi raputamisega. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Asetage toru ots lubjaveega täidetud katseklaasi. Kinnitage katseklaas statiivile. Kuumutage katseklaasi sisu tugevasti pikema aja jooksul. Jälgige süsihappegaasi tekkimist ja lubjavee sogastumist. Kui süsihappegaasi eraldumine

lõpeb, eemaldage piirituslamp ja võtke gaasijuhtetoru lubjaveest välja. Laske katseklaas ära jahtuda, eemaldage temalt kork ja puistake sisu portselankaussi. Puhuge söepulbri ülejääk minema ja valige sellised vask(II)oksüüdi tükikesed, mis pinnalt on taandatud ja omavad iseloomustavat vasevärvust. Kirjutage reaktsiooni võrrandid.

Söe kasutamine tehnikas ja gaasikaitses. Kivisüsi on kütusena vabrikute ja tehaste tähtsaimaks energia-allikaks.

V. I. Lenini piltliku ütluse järgi kivisüsi on «tööstuse leib».

Tsaariaegse Venemaa ainukeseks söebasseiniks kogu riigis oli Donbass, kus toodeti 1913. aastal 29,1 miljonit tonni kivisütt. Donbassi söekaevandused olid tol korral peamiselt välismaiste kapitalistide käes, kes käsitöö kasutamisega ja tehnika mittekasutamisega pidurdasid söetööstuse arengut, mille tõttu ei jätkunud Venemaal sütt ja seda tuli sisse vedada Inglismaalt. Kivisöe tootmises oli Venemaa viiendal kohal Euroopas ja kuuendal maailmas.

Kodusõja aastail alanes söetoodang järsult 11,3 miljoni tonnini 1922. a. Nõukogude võimu aastail tegi söetööstus hiigel-edusamme. Kapitalistlikus maailmas ei suurenenud kivisöetoodang perioodil 1913—1938, meie maal suurenes ta aga samal ajal 4,6 korda ja 1940. a. isegi 5,6 korda. A. 1913 toodeti 29 miljonit tonni kivisütt, a. 1940 aga 166 miljonit tonni. Kivisöe tootmine oli mehhaniseeritud kuni 90%-ni.

1950. a. kivisöetoodang peab 84 miljoni tonni võrra ületama ennesõjaaegse taseme. Üksi see juurdekasv on samaväärne teise Donbassi tekkimisega meie maal.

Neljanda stalinliku viisaastaku jooksul suureneb tunduvalt söetoodang kõikides basseinides, eriti meie uutes söerajoonides.

Seega ületab 1950. a. kivisöetoodang umbes 9 korda tsaariaegse Venemaa 1913. a. toodangu.

Kivisüsi on erakordse tähtsusega tööstuses. Temast saadakse kuivdestillatsioonil koksi, mida kasutatakse kõrgahju-

protsessil kütusena malmi väljasulatamiseks; kivisõetõrvast saadakse bensooli, immutusõlisid, naftaliini ja palju muid aineid.

Puidusütt kasutatakse kütusena sepatöös, metallurgias metallide taandamisel maakidest, musta püssirohu valmistamisel ja filtreeriva ainena. Tahma kasutatakse mustade värvide (trüki- ja maalrivärvide) ning tuši valmistamisel ja kummitööstuses.

Aktiveeritud sütt kasutatakse tehnikas väga laialdaselt. Filtreerimisega läbi söe puhastatakse suhkrutööstuses suhkrulahus temale kollast värvust andvatest ainetest ja viinapiiritus temas leiduvaist puskarõlidest.

Aktiveeritud söe abil adsorbeeritakse õhu ja gaaside segudest lenduvate vedelike aurusid, näiteks bensiini looduslikest gaasidest, mis naftarajoonides eralduvad suurtes hulkades.

Peale selle kasutatakse aktiveeritud sütt joogivee, õlide, rasvade ja teiste ainete puhastamiseks, mõningate tehnilise tähtsusega gaaside puhastamiseks lisanditest ja lõpuks katalüsaatorina mitmeis tööstustes.

Aktiveeritud sütt kasutatakse ka arstiteaduses mürgituste puhul, näiteks kala- ja vorstimürgituste puhul.

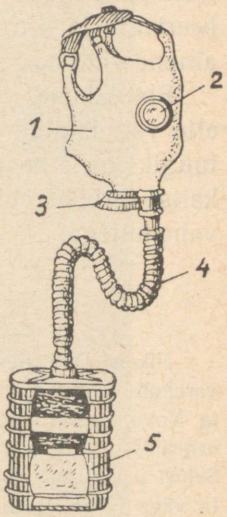
Aktiveeritud söel on eriti suur tähtsus gaasikaitses. Teda kasutatakse mürgiste ainete adsorbendina gaasitorbikus. Esimene aktiveeritud söega täidetud gaasitorbik leiutati a. 1915 vene õpetlase, akadeemik Zelinski poolt. Akadeemik Zelinski avastas parima meetodi aktiveeritud söe valmistamiseks. See meetod seisab selles, et tavaline kasesüsi kuumutatakse tugevasti ülekuumendatud auru voolus. Sellisel töötlemisel muutub süsi väga poorseks ja tema adsorptsioonivõime suureneb tugevasti.

Aktiveeritud süsi neelab enamiku mürgiseid gaase ja aure, erandiks on süsinikhapend (CO) (vingugaas). Peale selle ei pea ta kinni tolmustatud mürgiseid vedelikke ja tahkeid aineid.

Zelinski aktiveeritud söega täidetud gaasitorbikud päästsid Esimese Maailmasõja ajal sadu tuhandeid vene sõdureid piinarikkast ja koledast surmast.

Tänapäeva gaasitorbikud kaitsevad silmi ja hingamisteid mürgiste ja sööbivate aurude ja gaaside toimest.

Gaasitorbik koosneb kummist näokattest ja metallkarbist — gaasikurnast ehk respiraatorist (joon. 61). Gaasikurn sisaldab kihi aktiveeritud sütt, kihi keemilist adsorbenti ja vatist filtri. Keemilise ründe-aine peamine hulk adsorbeeritakse aktiveeritud söe poolt. Söe poolt nõrgalt adsorbeeritavad ained seotakse keemiliselt teiste ainetega. Tahkeid tolmutaolisi aineid peetakse kinni vatifiltris.



Joonis 61. Gaasitorbik. 1 — kummist näokate, 2 — aknad, 3 — väljahingamise ventiil, 4 — hingamisvoolik, 5 — kurn.

Tänapäeva gaasitorbiku abil on võimalik viibida mürkainete väiksemate kontsentratsioonide puhul 6—7 tundi järjest mürgistatud õhus tervist kahjustamata.

Moodsates armeedes ei kasutata gaasitorbikuid mitte ainult inimeste, vaid ka hobuste ja koerte jaoks.

Esimese Maailmasõja ajal ja ka hiljem avastati mitmesuguseid mürgiseid aineid, mis ei mõju mitte ainult silmadele ja hingamisteedele, vaid ka kogu ihunahale.

Paljud nendest tekitavad ihunahal haavu ja paiseid. Ihunaha kaitseks selliste mürkainete vastu kasutatakse kummeeritud või õlidega (värnitsaga) läbiimmutatud jalatseid ja rõivaid. Selline riietus ei lase mürkainet läbi ja temas võib täiesti ohutult viibida mürgistatud paikades.

Peale individuaalse kaitse kasutatakse veel kollektiivset kaitset gaasivarjendite näol. Gaasivarjenditeks on tihedalt suletavad ruumid, mida ehitatakse maa alla, keldritesse jne. Õhk pumbatakse varjendisse läbi filtri. Filtriteks on adsorbeerivate ja filtreerivate ainetega täidetud kastid. Filtreeriva ainena võib hea eduga kasutada kobedat, huumusrikast mulda.

Elanikkond peab olema tuttav gaasikaitse-vahenditega ja ette valmistatud imperialistliku agressori ootamatuks kallaletungiks meie kodumaale. Iga õpilane peab olema tuttav gaasikaitse-torbiku ehituse ja tarvitamisega ning mürkärastamise vahenditega.

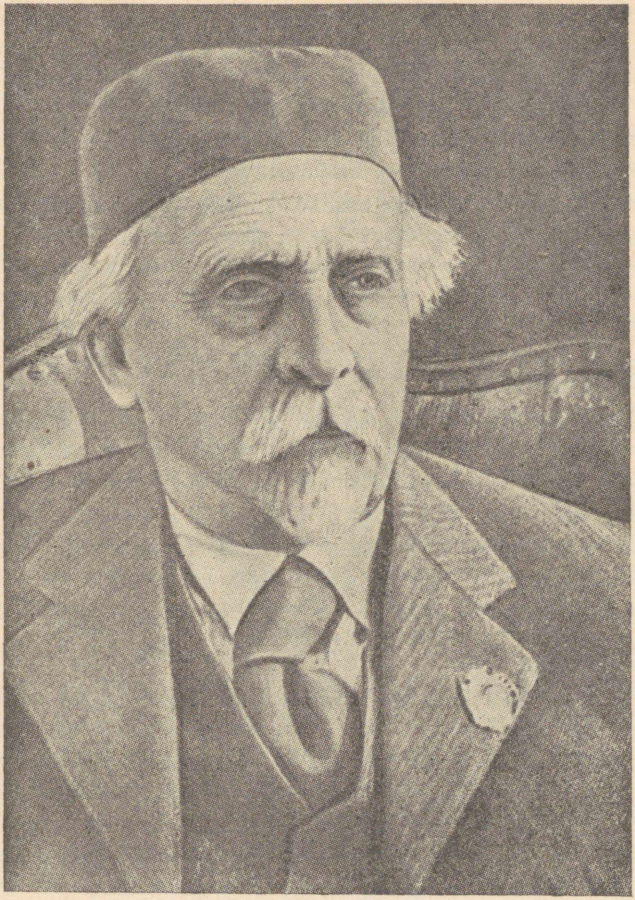
Akadeemik Zelinski.

Nikolai Dmitrijevitš Zelinski sündis a. 1861 Tiraspoli linnas. Kaotanud varakult vanemad, kasvatab teda vanaema. Lõpetanud gümnaasiumi, astub ta Novorossiiski ülikooli Odessas. Üliõpilasena alustab Zelinski töötamist orgaanilise keemia alal ja juba 1884. a. valmib tema esimene teaduslik töö. Samal aastal lõpetab Zelinski ülikooli. Asunud teaduslikule tööle, avastab ta väga mürgiste omadustega aine ja saab selle esimeseks ohvriks, mille tõttu viibib mitu kuud haiglas. Seda ainet nimetati hiljem i p r i i d i k s ja kasutati Esimeses Maailmasõjas lahingus Ypres'i kaldail, saades ühe kõige kardetavama keemilise ründeaine kurva kuulsuse.

Aastail 1889—1891 kaitseb Zelinski magistri- ja doktoridissertatsiooni ning nimetatakse Moskva ülikooli professoriks. Algab Zelinski pulbitsev ja mitmekülgne teaduslik ja pedagoogiline tegevus. Tema teaduslik töö evis alati suurt praktilist tähtsust. Zelinski teaduslik ja pedagoogiline tegevus jätkub Moskva ülikooli juures kuni 1911. a., millal reaktsioonilise haridusministri Kasso korraldusel vallandati Moskva ülikooli juhatus ebalojaalsuse pärast.

Protesti märgina erustusid parimad ja eesrindlikumad professorid ja õppejõud. Nende hulgas oli ka Zelinski.

Siirdunud Peterburi, jätkub Zelinski pedagoogiline ja teaduslik töö Polütehnilise Instituudi juures. Peterburis tegeleb Zelinski ennastsalgavalt gaasitorbiku valmistamisega. Võttes arvesse keemiliste ründeainete suurt mitmekesisust, mis võiksid leida kasutamist sõjas, püüab ta valmistada gaasitorbiku, mis kaitseks iga keemilise ründeaine eest.



1915. a. augustis teatab Zelinski esmakordselt puidusöest kui universaalsest kaitsevahendist keemiliste ründeainete vastu. Järgneb püsiv ja pingeline töö söe adsorbeerivate omaduste suurendamise alal.

Koostöös insener Kumantiga, kes soovitab Zelinskile võtta tarvitusele tema poolt konstrueeritud kummist näokatet, valmib kuulus Zelinski-Kumanti gaasitorbik.

1916. a. veebruaris võeti nende gaasitorbik Vene armees kasutamisele. Zelinski gaasitorbik päästis sadade tuhandete sõdurite elu. Zelinski sai suurel arvul liigutavaid tänuavaldusi isikuilt, kes lahingu-olukorras õppisid tundma selle gaasitorbiku imestamisväärseid omadusi.

Zelinski leiutatud aktiveeritud süsi leidis laialdast kasutamist ka töösstuses suurepärase adsorbendi ja katalüsaatorina.

Pärast Okoobrirevolutsiooni siirdub ta jälle Moskva. Algab vilgas tegevus keemia alal. See eluperiood vabal maal on väga viljakas. Valitsuse poolt toetatuna valmivad tema suurimad tööd. Zelinski poolt avaldatud tööde arv ületab 500. Me ei hakka siin loetlema kõiki tema avastusi ja uurimusi, mis täitsid akadeemik Zelinski tegevust. Peatume ainult mõningail.

1918. a. kodusõja ja majanduskliku laose ajajärgul valmistas ta esimesena kunstliku bensiini.

Töötades naftakeemia alal, tegi ta ühe suurima avastuse kõrgekvaliteetsete õlide valmistamise alal. Tema laboratooriumis avastati nõukogude kautšuk — sovpren. Tema juhtimisel toimusid edukad uurimised valkude alal.

Zelinski teaduslike huvide ala iseloomustab suur avarus. Teda veetlesid eriti rasked probleemid. A. 1891 siirdus Zelinski Mustale merele, et avastada selle sügavuste saladusi. Selle mere veed on teatud sügavuses mürgistatud väävelvesinikuga. Õpetlasel tuli lahendada küsimus väävelvesiniku päritolust.

Terve suve vältel uuris ekspeditsioon mere põhjast võetud mudaproove ja leidis igal pool väävelvesinikku. Nende uurimiste tulemusena võis Zelinski esimesena maailmas tõestada, et see gaas on bakteriaalse päritoluga. Teda valmistavad erilised Musta mere põhjas elutsevad väävelbakterid. Nii avastati jälle üks looduse saladusi.

Zelinski suured teened on väärikalt hinnatud Nõukogude valitsuse ja ühiskondlike organisatsioonide poolt. A. 1929 valiti ta NSV Liidu Teaduste Akadeemia tegevliikmeks. A. 1940 austati teda Nõukogude Liidu kõrgeima autasuga — Lenini ordeniga. Zelinski on sotsialistliku töö kangelane ja Stalini preemia laureaat.

Valvsalt võtab ta kuulda tänapäeva elunõudeid, täis väsimatut loovat jõudu jätkab nõukogude keemia patriarh, akadeemik Zelinski oma kuulsusrikast tegevust, andes kodumaale uusi avastusi ja noori õpetlasi, kes aitavad ehitada uut, sotsialistlikku kultuuri.

2. Süsinikoksüüd CO.

Süsinikoksüüd on värvuseta, lõhnata, õhust veidi kergem, vees vähelahustuv gaas. Ta on väga mürgine. Süsinikoksüüdi lõhnatus teeb ta väga ohtlikuks, sest inimene ei tunne teda õhus. Õhk, mis sisaldab ruumala järgi 0,06% CO, on juba mürgine; 0,09% CO sisaldava õhu sissehingamine põhjustab peavalu ja iiveldust; 0,15% CO sisaldus on juba eluohtlik, kuna 1% CO sisaldusega õhk mõjub surmavalt.

Süsinikoksüüdi mürgisus seletub järgmiselt.

Süsinikoksüüd mõjub vahetult inimese ja loomade närvikavale, peale selle ühineb ta keemiliselt punaste vereliblede koostisse kuuluva hemoglobiiniga. Hemoglobiini osa veres seisab selles, et ta ühineb hapnikuga ebapüsivaks ühendiks, mis laguneb koerakkudes hemoglobiiniks ja hapnikuks. Süsinikoksüüdi ühinemisel hemoglobiiniga tekib aga püsiv ühend, mille tõttu veri kaotab hapniku kudedele edasiandmise võime. Värske õhu sissehingamisel laguneb tekkinud ühend järkjärgult ja hemoglobiin muutub jälle hapniku kandjaks. Süsinikoksüüdiga mürgitatu tuleb esimeses järjekorras kanda värske õhu kätte (kuid mitte külma kätte). Mõnikord tuleb toimetada ka kunstlikku hingamist ja anda sisse hingata hapnikku, kuni süsinikoksüüd pole eritunud organismist.

Süsinikoksüüd põleb sinaka leegiga süsihappegaasiks. Süsinikoksüüdi põlemisel eraldub palju soojust, millel põhinebki tema kasutamine tehnikas küttegaasina:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Kõrgel temperatuuril ühineb süsinikoksüüd väga energiliselt hapnikuga, osutades seega heaks taandajaks. Süsinikoksüüd taandab paljusid metalle nende oksüüdidest, seetõttu on süsinikoksüüdil väga tähtis osa metallurgilistes protsessides, näiteks:

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

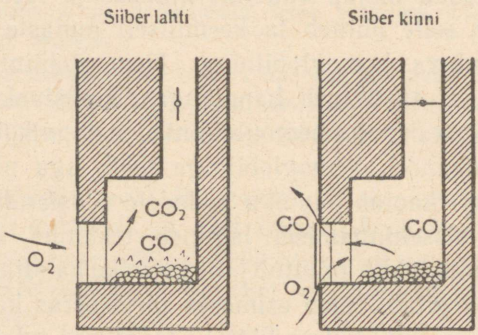
$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

See protsess toimub kõrgahjus.

Süsinikoksüüd ühineb teatud tingimustel väävliga, klooriga ja teiste elementidega. Päikesevalgusel või aktiveeritud söe (kui katalüsaatori) juuresolekul ühineb süsinikoksüüd vahetult klooriga fosgeeniks ($COCl_2$):

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Fosgeen on värvuseta, lämmatav gaas, mida kasutati Esimeses Maailmasõjas. Tänapäeval kasutatakse fosgeeni sünteetiliste värvide valmistamisel.



Joonis 62. Süsinikoksüüdi ja süsihappegaasi tekkimine toaahjus (lõikes).

Süsinikoksüüd kuulub ükskõiksete ehk indiferentsete oksüüdide hulka. Ta ei ühine veega ja temale ei vasta ükski hape.

Süsinikoksüüd tekib süsiniku ühendite põlemisel hapniku (või õhu) vajaku puhul:

$$2C + O_2 = 2CO$$

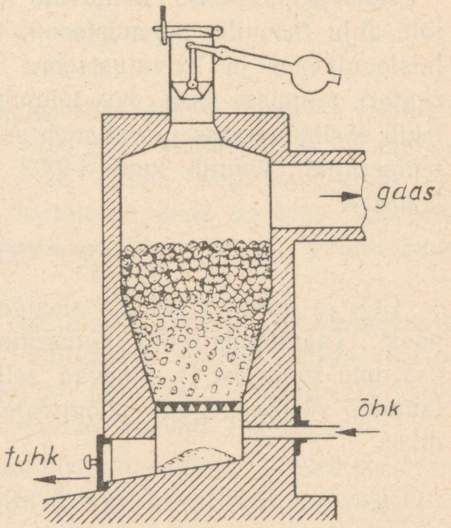
või süsihappegaasi juhtimisel üle tugevasti hõõguva (üle 1000°) söekihi:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Süsinikoksüüdi tekib alati kolletes, kus on palju hõõgu-

vaid süsi. Ahjusiibri enneaegne sulgemine põhjustab koldes hapniku puuduse ja kutsub esile tekkinud süsinikoksüüdi levimise köetavasse ruumi (joon. 62).

Ahjusiibrit ei tohi sulgeda, kui ahjus leidub veel rohkesti heledalt hõõguvaid süsi, vaid tuleb hoida veidi avatuna, et süsinikoksüüd saaks ära põleda ja korstna kaudu lahkuda. Ahjusiiber suletakse alles siis, kui süte kohal pole enam näha siniseid leegikesi. Pärast kütmist tuntakse mõnikord (kui ahjus olevad põlemisproduktid pääsevad ahju sulgemisele vaatamata välja) toas erilist lõhna; on tavaks öelda sel puhul, et «lõhnab vingu järele». Kuid see ütlus pole õige, sest süsinikoksüüdil ehk vingugaasil ei ole lõhna. Tuntakse vaid puude kuivdestillatsiooni põlemata jäänud produktide (tõrva ja suitsu) lõhna ning järelikult koos nendega ka süsinikoksüüdi.



Joonis 63. Lihtsaim gaasigeneraator (lõikes).

Generaatorgaas ja vesigaas. Süsinikoksüüd kuulub paljude tehnikas kasutatavate küttegaaside koostisse. Tuntakse mitmesuguseid kunstlikke küttegaase. Neist tähtsamad on generaatorgaas ja vesigaas. Generaatorgaas on saanud oma nime erilistest ahjudest — generaatoritest, milledes teda saadakse (joon. 63).

Gaasigeneraator on seest tulekindlate tellistega vooder-

datud kõrge ahi. Ahju kaanel asetseb täitekolu, mille kaudu täidetakse gaasigeneraator kütusega (koksiga, söega, puiduga või isegi turbaga). Alt puhutakse ahju kütuse gaasistamiseks vajalik õhk. Ahju ülemises osas asub gaasijuhtetoru. Tuhk koguneb gaasigeneraatori alumisse ossa, kust teda aeg-ajalt kõrvaldatakse.

Gaasigeneraatoris toimuvaid protsesse võib jaotada neljale ahju tsoonile: põlemistsoon, taandamistsoon, kuivdestillatsioonitsoon ja kuivatustsoon. Õhk juhitakse gaasigeneraatori alumisse ossa, kus toimub ka kütuse põlemine. Seal tekib süsihappegaas ja vabaneb suur soojushulk. Selle tsooni temperatuur küünib kuni 1400°. Protsess toimub võrrandi kohaselt

$$C + O_2 = CO_2$$

CO_2 ja osaliselt ka CO sisaldavad gaasid tõusevad ülespoole. Taandamistsooni kütusekihi läbimisel kaotavad nad osa oma soojusest ja panevad selle hõõguma. Selles tsoonis taandub süsihappegaas hõõguvate süte toimel süsinikoksüüdiks:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Edasi satuvad gaasid lagunemistsooni, kus gaaside soojuse mõjul toimub tõrva ja gaasiliste, lenduvate ainete eraldumine kütusest.

Pealmises, ülemises tsoonis toimub kütuse kuivatamine teda läbivate kuumade gaaside toimel.

Seega koosneb generaatorgaas süsinikoksüüdist, õhu lämmastikust ja teistest lisanditest ning sellise koostisega põletatakse teda ka koldes või mootoris. Generaatorgaasi kasutatakse peamiselt klaasi ja terase sulatamisel, kus on tarvilik ühtlane kõrge temperatuur. Õhuga segatult põleb ta automootorites, asendades bensiini. Autod saavad sel puhul

generaatorgaasi autodele monteeritud generaatoritest. Generaatorgaasi kütteväärtus on 800—1000 kcal 1 m^3 gaasi kohta.

Vesigaasi saamiseks juhitakse veeaur läbi hõõguva söe- või koksikihi. Kõrgel temperatuuril laguneb vesi hapnikuks ja vesinikuks. Süsi hapendub vee hapniku toimel süsinikoksüüdiks järgmise võrrandi järgi:

$$H_2O + C = CO + H_2$$

Järelikult koosneb vesigaas kahe põleva gaasi — vesiniku ja süsinikoksüüdi segust. Vesigaasi kütteväärtus on umbes 3000 kcal 1 m^3 gaasi kohta. Tema leegitemperatuur on umbes 1800°, seetõttu kasutatakse teda raskesti sulavate metallide sulatamiseks, raskesti sulava klaasi valmistamiseks ja raua emailimisel.

Küttegaasi saamiseks ehitatakse erilised gaasivabrikud. Nii näiteks 1950. aastaks ehitatakse suured tehased küttegaaside saamiseks põlevkivist Leningradi oblastis ja Eesti NSV-s. Need vabrikud varustavad gaasiga Leningradi.

Söe maa-alune gaasistamine. Gaasilisel kütusel on määratu suur tähtsus kaasaegses tööstuses, sest gaas annab põlemisel kõrge temperatuuriga puhta leegi ja tal puudub tuhk. Selle tõttu osutub väga tähtsaks tahke kütuse gaasistamise protsess. Selles suunas on üheks uuemaks menetluseks kivisöe maa-alune gaasistamine.

Esimesena väljendas selle mõtte suur vene keemik D. I. Mendelejev a. 1888. Ta kirjutas: «Tuleb arvatavasti aeg, millal sütt enam maa seest välja võtma ei hakata, vaid teda osatakse gaasistada maa all ja juhitakse torustikku mööda suurte kauguste taha.»

Sellele probleemile andsid V. I. Lenin ja J. V. Stalin eriti suure tähtsuse ning ta lahendati ja teostati NSV Liidus.

Kivisöe maa-aluse gaasistamise põhimõte on väga lihtne. Süsi muudetakse mittetäieliku põlemise teel maa all gaasiks. Selleks kaevatakse kaks šahti kuni kivisöekihini. Maa all ühendatakse need šahtid omavahel horisontaalse käiguga. Kivisöekiht süüdatakse. Ühe šahti kaudu juhitakse surve all õhku kivisöekihini, teist šahti mööda tõuseb gaas maapinnale. Nii luuakse maa all nagu mingi suur gaasigeneraator. Kivisöe sellise kasutamise paremus seisab selles, et väheneb või kaob täiesti raske kaevuri töö, on võimalik ära kasutada õhukesi kivisöekihte, transport vabaneb söe vedudest (sest gaas juhitakse edasi mööda torusid), kaob vajadus kaevandusseadmete järele, saadud gaas on odav ja käepärane mitmesuguseks kasutamiseks.

Esimene tööstuslik seadis kivisöe maa-aluseks gaasistamiseks lasti käiku a. 1937 Donbassis. Kivisöekiht pandi maa all põlema 130 m sügavuses. Selle kivisöekihi võimsus oli umbes 30 000 tonni. Seadise tootmisvõime oli 15 000 m^3 gaasi tunnis, gaasi kütteväärtus 1000 kcal/m^3. Katseseadised pandi käima ka teistes kivisöe-rajoonides.

Viisaastaku plaani järgi teostatakse kivisöe maa-aluse gaasistamise edasist uurimist ja selle laiemalt kasutamisele võtmist.

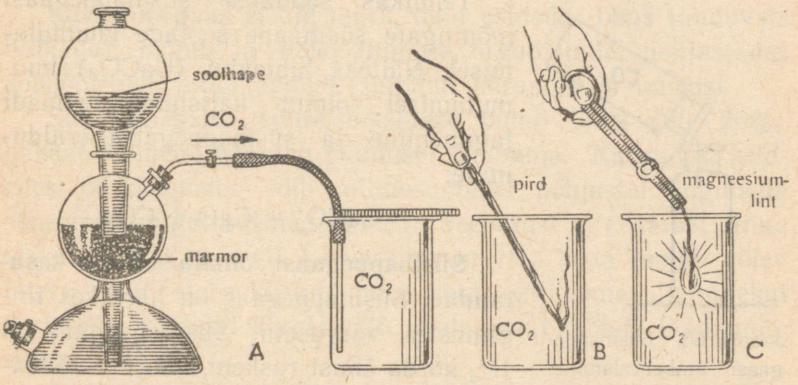
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetage süsiniku allotroopsed teisendid. Kuidas on võimalik tõestada, et nad koosnevad ühest ja samast ainest?
2. Nimetage teemandi ja grafiidi looduslikud leiukohad ning nende omadused. Kus kasutatakse teemanti ja grafiiti?
3. Nimetage puusöe omadusi.
4. Milles seisab aktiveeritud söe olemus?
5. Nimetage süsiniku keemilisi omadusi.
6. Missugusel kujul esineb süsinik looduses?

7. Missugustel tingimustel tekib süsinikoksüüd?
8. Nimetage süsinikoksüüdi omadusi.
9. Kuidas saadakse generaatorgaas ja vesigaas ning milleks kasutatakse neid?
10. Leidke gaasi ruumala, mida saadakse veeauru toimel 1 kg hõõgkuuma söesse.

3. Süsihappegaas.

Süsihappegaas looduses. Süsihappegaas tekib looduses hingamisel, põlemisel ja kõdunemisel. Paljudes kohtades



Joonis 64. Süsihappegaasi saamine. A — süsihappegaasi kogumine; B — põlev pird kustub süsihappegaasis; C — põlema süüdatud magneesiumlint jätkab põlemist süsihappegaasis.

eraldub teda maa seest, eriti vulkaanilistes paikkondades, kus teda vulkaanipursetel paiskub õhku suurtes hulkades, samuti leidub teda mineraalallikate vetes, näiteks meil Kaukaasias mineraalallikate (Narzan) vetes.

Õhk sisaldab ruumiliselt keskmiselt 0,03% süsihappegaasi.

Süsihappegaasi saamine. Laboratooriumis saadakse süsihappegaasi kaltsiumkarbonaadist (marmori näol) soolhappe

toimel (joon. 64A). Sel reaktsioonil tekivad süsihape ja kaltsiumkloriid:

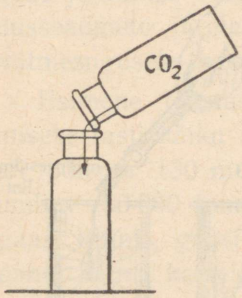
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$$

Et süsihape on ebapüsiv, siis laguneb ta kohe süsihappegaasiks ja veeks:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$

Seepärast avaldatakse reaktsioon järgmiselt:

$$CaCO_3 + HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$



Joonis 65. Süsihappegaasi ümbervalamine.

Tehnikas saadakse süsihappegaasi mõningate süsihappe soolade kuumutamisel, Näiteks lubjakivi ($CaCO_3$) kuumutamisel toimub kaltsiumkarbonaadi lagunemine ja süsihappegaasi eraldumine:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Süsihappegaasi omadused ja kasutamine. Süsihappegaas on harilikes tingimustes värvuseta. Süsihappegaas on $1^1/_2$ korda õhust raskem, teda on võimalik nagu vedelikku ühest anumast teise ümber valada (joon. 65). Võrreldes teiste gaasidega (O_2, N_2, H_2), lahustub ta vees võrdlemisi hästi. Temperatuuril 0° lahustab 1 ruumala vett 1,7 ruumala süsihappegaasi. Tema lahustuvus väheneb temperatuuri tõusuga, näiteks 15° temperatuuril lahustab 1 ruumala vett ainult 1 ruumala CO_2.

Süsihappegaasi vesilahusel on veidi hapukas maitse ja lakmusega on võimalik kindlaks teha selle nõrk happeline reaktsioon. Lahus sisaldab süsihapet (H_2CO_3), mis moodustub süsihappegaasi ühinemisel veega:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

Seepärast nimetatakse CO_2 ka süsihappe anhüdriidiks.

Süsihappegaas on väga püsiv ühend, ta ei anna nii kergesti oma hapnikku ära. Seepärast ei põle tavaliselt põlevad ained süsihappegaasis (joon. 64B). Kuid mõningad metallid, näiteks kaalium ja magneesium, on suutelised ühinema tema hapnikuga. Põlema süüdatud magneesiumlint jätkab põlemist süsihappegaasis, kusjuures tekib magneesiumoksüüd ja eraldub süsi (joon. 64C):

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

Süsihappegaas ei ole mürk, kuid esinedes õhus tunduvais hulkades, mõjub ta siiski inimese organismile, põhjustades peapööritust, hingeldamist, suminat kõrvades ja unisust.

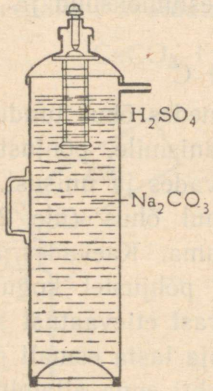
Süsihappegaasi suure sisalduse puhul õhus (üle 20%) hakkab inimene hapniku puudusel lämbuma. Kaevudes, keldrites ja kaevustes võib mitmesugustel põhjustel koguneda suuremal hulgal süsihappegaasi. Seepärast ettevaatust sinna laskumisel! Kaevu või kaevusesse on vaja lasta esmalt põlev latern. Kui latern kustub, tuleb neid kohti enne allaminekut tuulutada, vastasel korral võib allalaskujat tabada lämbumissurm.

Süsihappegaas veeldub harilikul temperatuuril ja 60 at rõhul. Veeldatud süsihappegaasi hoitakse alal teraspudelites. Pudelist väljavalamisel neelab ta aurumisel niipalju soojust, et muutub tahkeks valgeks lumetaoliseks massiks. Tahke süsihappegaasi segamisel eetriga langeb temperatuur kuni —80°. Seda segu kasutatakse tugeva jahutajana.

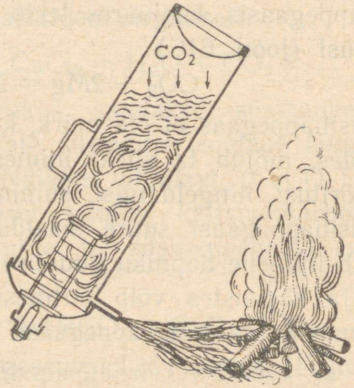
Viimasel ajal kasutatakse tahket süsihappegaasi «kuiva jää» nime all kiiresti riknevate toiduainete veol raudteel. Kuiv jää ei vaja mingisuguseid seadmeid. Ta asetatakse otse kaubakastide vahele, kuna pole karta kauba märjakssaamist. Kuiva jääd valmistavad meil Leningradis, Moskvas ja teistes linnades asuvad vabrikud.

Kuiva jääd kasutatakse ka tulekahjude kustutamisel. On olemas erilisi tulekustutajaid, mis koosnevad veeldatud süsihappegaasi balloonist ja seadisest gaasi kiirel aurumisel tekkinud «kuiva lume» paiskamiseks tulepesale.

Tulekahjude, peamiselt nafta-, petrooleumi- ja bensiinitulede kustutamiseks kasutatakse ka gaasilist süsihappegaasi.



Joonis 66a.
Tulekustutaja.



Joonis 66b.
Tulekustutaja tegevuses.

Tegelikus elus ei kasutata tulekahjude kustutamiseks valmis süsihappegaasi, vaid teda valmistatakse vajaduse momendil. Selleks kasutatakse tulekustutamis-aparaati, mis sisaldab sooda lahust ja mingisugust hapet kinnises klaassilindris. Tulekustutaja koosneb sooda lahusega täidetud plekk-anumast. Anuma ülemises osas asetseb sõeljas karbikeses kinnine klaassilinder soolhappega. Anum suletakse keermega varustatud kaanega, milles asetseb lööknõel (joon. 66a).

Tulekustutaja tegevusserakendamiseks pööratakse ta ümber ja, hoides käepidemest kinni, lüüakse lööknõela-pea vastu

põrandat. Lööknõel tungib silindrisse ja purustab soolhappe silindri. Soolhape reageerib sooda lahusega:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Anumas olev vedelik hakkab kihisema. Ülespoole tõusev süsihappegaas rõhub vedeliku pinnale (joon. 66b) ja kihisev, vahutav ning pidevalt süsihappegaasi eraldav vedelik paiskub tugeva joana aparaadist ja katab põlevat eset. Eralduv süsihappegaas tõkestab õhu juurdepääsu ja põlemine lakkab. Pärast kasutamist täidetakse tulekustutaja uuesti ja ta on jälle tarvitamisvalmis.

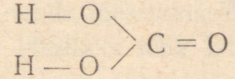
Süsihappegaasi kasutatakse suurtes hulkades kihisevate jookide — limonaadi, seltersi jt. valmistamiseks. Vastava joogiga pudelitesse surutakse rõhu all süsihappegaasi ja suletakse kohe pudelid. Pudeli avamisel väljub liigne süsihappegaas, pudelis oleva vedeliku rõhk langeb atmosfäärse rõhuni ja vedelikus lahustunud süsihappegaas hakkab temast eralduma, kuna gaasi lahustuvus väheneb rõhu alanemisega; gaasi eraldumine paneb vedeliku kihisema ja vahutama.

Süsihappegaasi kasutatakse suurtes hulkades sooda (Na_2CO_3) valmistamiseks.

Süsihappegaas leiab laialdast kasutamist keemiatööstuse mitmesugustes harudes ja ka igapäevases elus.

4. Süsihape ja tema soolad (karbonaadid).

Süsihape. Süsihappel (H_2CO_3) on järgmine struktuurvalem:



Süsihape on nõrk hape: lakmuse lahus värvub ta toimel punaseks. Süsihape on väga ebapüsiv: ta võib püsida ainult

vesilahustes ja laguneb äärmiselt kergesti süsihappegaasiks ja veeks:

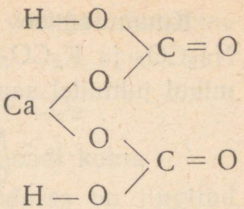
$$H_2CO_3 = CO_2 \uparrow + H_2O$$

Kui kahealuseline hape annab süsihape niihästi normaalseid (keskseid) kui ka hapusid soolasid. Süsihappe soolasid leidub puhtal kujul ja paljud nendest on suure püsivusega.

Süsihappe soolad. Süsihappe (H_2CO_3) normaalseid (keskseid) soolasid nimetatakse **karbonaatideks,** hapusid aga **bikarbonaatideks.**

Normaalsed soolad		Struktuurvalem.
Na_2CO_3 süsihapu naatrium ehk naatriumkarbonaat	— sooda	Na — O C = O Na — O
K_2CO_3 süsihapu kaalium ehk kaaliumkarbonaat	— potas	K — O C = O K — O
$CaCO_3$ süsihapu kaltsium ehk kaltsiumkarbonaat	— kriit, marmor	Ca — O C = O Ca — O
Hapud soolad		
$NaHCO_3$ hapu süsihapu naatrium ehk naatriumbikarbonaat	— söögisooda	Na — O C = O H — O
$KHCO_3$ hapu süsihapu kaalium ehk kaaliumbikarbonaat		K — O C = O H — O

$Ca(HCO_3)_2$
hapu süsihapu kaltsium ehk
kaltsiumbikarbonaat



Süsihappe soolasid (karbonaate) võib saada süsihappegaasi toimel leelistesse või süsihappegaasi vahetul ühinemisel aluseliste oksüüdidega või süsihappe soolade reageerimisel teiste hapete sooladega, näiteks:

1) $CaO + CO_2 = CaCO_3$
2) $ZnSO_4 + Na_2CO_3 = ZnCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$
3) $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$

Viimase reaktsiooniga oli meil tegemist juba süsihappegaasi juhtimisel läbi lubjavee, mis muutub sogaseks vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi ($CaCO_3$) tekkimise tõttu.

Kustutatud lubja [$Ca(OH)_2$] kasutamine sideainena (lubjamördina) põhineb tema omadusel ühineda süsihappegaasiga. Lubja, liiva ja vee segamisel saadud tainataoline lubjamört ühineb kuivamisel aegamööda õhus leiduva süsihappegaasiga tugevaks ja kõvaks kaltsiumkarbonaadiks, mis seob ehituskive kindlalt ühte. Lubjamördi kivistumisel eralduva vee tõttu on vastehitatud kivihooned kaua niisked.

Kõik süsihappe soolad lagunevad hapete toimel, isegi selliste nõrkade hapete toimel, nagu on äädikhape, mille juures eraldub süsihappegaas.

See reaktsioon on väga iseloomustav süsihappe sooladele ja teda kasutatakse nende tõestamiseks, kuna süsihappegaasi eraldamist on kerge kindlaks teha kihisemise järgi kui ka põleva pirru abil.

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$
$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Kuumutamisel lagunevad kõik süsihappe soolad, peale Na_2CO_3 ja K_2CO_3, eraldades süsihappegaasi, kusjuures enamikul juhtudel saadakse vastavate metallide oksüüde:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

Süsihappe sooladest on vees lahustuvad ainult metallide kaaliumi ja naatriumi soolad, kuna kõikide teiste metallide normaalsoolad (karbonaadid) on lahustumatud. Seevastu lahustuvad vees paljude teiste metallide hapud soolad (bikarbonaadid).

Kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$) on looduses kõige levinum süsihappe sool. Kaltsiumkarbonaat moodustab võimsaid lubjakivi, kriidi ja marmori lademeid; koos $MgCO_3$ moodustab ta mineraali dolomiidi. Samuti koosneb paljude selgrootute loomade väline skelett kaltsiumkarbonaadist. Lubjakivi leiab kasutamist ehitusmaterjalina, marmor skulptuuride valmistamisel. Niihästi lubja kui ka marmori keemilisel töötlemisel saadakse suure tähtsusega aineid.

Kuumutamisel laguneb kaltsiumkarbonaat kaltsiumoksüüdiks ja süsihappegaasiks:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

See reaktsioon on lubjakivi keemilise töötlemise aluseks. Sel viisil saadakse kogu lubi ja peaaegu kogu süsihappegaas.

Kaltsiumkarbonaat on vees lahustamatu. Sellel põhinebki kaltsiumkarbonaadi väljasadenemine süsihappegaasi juhtimisel läbi lubjavee. Edasisel süsihappegaasi läbijuhtimisel kaob sade, kuna tekib vees lahustuv kaltsiumbikarbonaat [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

Bikarbonaadid on ebapüsivad ühendid: kuumutamisel

lagunevad nad karbonaatideks, eraldades vett ja süsihappegaasi. Näiteks:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Sama on maksev ka magneesiumkarbonaadi kohta.

Süsihappe soolade alatine ringkäik looduses on tingitud kaltsiumkarbonaadi lahustuvusest vees. Looduslikud veed, mis sisaldavad alati CO_2, lahustavad lubjakivi ja marmorit. Seetõttu sisaldab jõevesi ja eriti mitmesuguste allikate vesi alati lahustunud kaltsiumkarbonaati, kust see kandub merre. Siit satub see mereloomade organismidesse ja kasutatakse ära nende skelettide ehitusel.

Looduslikku vett, mis sisaldab suuremal määral kaltsiumbikarbonaati [$Ca(HCO_3)_2$], kaltsiumsulfaati ja samuti magneesiumi soolasid, nimetatakse k a r e d a k s veeks. Karedas vees vahutab seep halvasti, temas ei kee pehmeks aedvili. Kare vesi tekitab aurukatla seintele katlakivi, mis põhjustab suuremat kütusetarvidust ja võib põhjustada kardetavaid katla lõhkemisi.

Vee karedus, mis on tingitud peamiselt Ca- või Mg-bikarbonaatidest, nimetatakse m ö ö d u v a k s kareduseks, sest teda on võimalik märgatavalt vähendada vee lihtsa keetmise teel, mille juures nimetatud soolad lagunevad ja eralduvad vees lahustumatu Ca- või Mg-karbonaadina. Täielikumalt saab kõrvaldada mööduvat karedust kustutatud lubja abil, mis reageerib järgmiselt:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Karedust, mis on tingitud vees lahustunud kaltsium- või magneesiumsulfaadist ($CaSO_4$ ja $MgSO_4$), nimetatakse j ä ä v a k s, kuna seda karedust on võimalik kõrvaldada ainult vee destilleerimise või keemilise töötlemise teel. Selleks lisatakse

veele tavaliselt Na_2CO_3, mille reageerimisel kaltsiumsulfaadiga sadeneb välja $CaCO_3$:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

Jääv ja mööduv karedus moodustavad kogukaredu se.

Süsihapu naatrium ehk **naatriumkarbonaat** (ka sooda). Üldise nime all «sooda» tuntakse kolme naatriumkarbonaati: kristalliline sooda ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — pesusooda), kaltsineeritud sooda (Na_2CO_3) ja söögisooda ($NaHCO_3$). Na_2CO_3 on vees hästi lahustuv sool leelise omadustega. Ta on keemiapõhitööstuse tähtsamaid produkte.

Soodat kasutatakse suurtes kogustes seebi-, klaasi-, paberi- ja värvimistööstuses; samuti võib ta olla lähteaineks tähtsama leelise — naatriumhüdroksüüdi (NaOH) valmistamisel. Söögisoodat kasutatakse arstiteaduses, karastavate jookide valmistamisel jne.

Vanasti toodeti soodat peamiselt meretaimede tuhast. XVIII sajandi lõpul avastati uus sooda saamise viis ja sellest ajast alates valmistatakse teda tööstuslikult keedusoolast.

Vaatleme sooda tootmise menetlust.

Sooda valmistamisel võetakse lähteaineteks keedusool, ammoniaak, süsihappegaas ja vesi. Sooda valmistamise esimesel järgul küllastatakse esmalt keedusoola vesilahus ammoniaagiga ja siis süsihappegaasiga:

$$1)\ NH_3 + H_2O = NH_4OH$$
$$2)\ CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$
$$3)\ NH_4OH + H_2CO_3 = NH_4HCO_3 + H_2O$$

Reaktsiooni tulemusena saadakse hapu sool — ammooniumbikarbonaat. Ammooniumbikarbonaadi ja keedusoola vahel toimub vahetusreaktsioon:

$$4)\ NH_4HCO_3 + NaCl = NH_4Cl + NaHCO_3$$

Tekkinud naatriumbikarbonaat on vees vähese lahustuvusega ja eraldatakse filtreerimisega.

Sooda valmistamise teine järk seisab naatriumbikarbonaadi kuumutamises, kusjuures see muutub normaalsoolaks — naatriumkarbonaadiks:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Eralduvat süsihappegaasi kasutatakse uuesti sooda valmistamisel.

Keemilise protsessi tulemusena saadud ammooniumkloriidi (NH_4Cl) lahusest valmistatakse ammoniaaki, milleks teda töödeldakse kustutatud lubjaga:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$$

Saadud ammoniaak läheb uute sooda hulkade valmistamiseks.

Sooda tootmise seisukohalt on tähtsad mõned Siberi järved, millede veed on niivõrd soodarikkad, et osa soodat sadeneb kristallidena järve põhja.

Revolutsioonieelsel Venemaal valmistati aastas 140 tuhat tonni soodat. NSV Liidus kujunes sooda tootmine järgmiseks: 1930. a. — 270 tuhat tonni, 1932. a. — 285 tuhat tonni, 1936. a. — 496 tuhat tonni. Need andmed räägivad sellest, et kahe stalinliku viisaastaku jooksul arenes soodatööstus jõudsalt. Neljanda stalinliku viisaastaku lõpuks 1950. a. tõuseb soodatoodang 800 tuhande tonnini.

Laboratoorsed tööd.

1. töö. Süsihappegaasi saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, kork, mida läbib gaasijuhtetoru, keeduklaas, papi tükk, pirrud, küünal, tiiglitangid, klaastoru, marmori tükikesed, soolhappe lahus, lakmus, magneesiumlint, $Ca(OH)_2$ lahus.

Töö teostamine.

1. Asetage katseklaasi marmori tükikesi ja valage neile lahjendatud soolhapet. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja asetage viimase ots keeduklaasi. Katke keeduklaas paberiga või papiga. Põleva pirruga kontrollige keeduklaasi täitumist süsihappegaasiga. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Kui klaas on täitunud, hingake nina kaudu sisse süsihappegaasi. Veenduge, et süsihappegaasil on teatud lõhn. Sama lõhna tunneme ka limonaadi joomisel.

3. Imege endasse läbi suu veidi süsihappegaasi keeduklaasist klaastoru kaudu. Täheldage, et süsihappegaasil või õigemini tema lahustumisel süljes tekkinud süsihappel on hapukas maitse.

4. Täitke purk süsihappegaasiga ja, seda kallutades, valage süsihappegaas teise purki. Sulgege teine purk peopesaga ja veenduge põleva pirruga, et esimesse purki pole jäänud süsihappegaasi, teises aga on, sest selles põlev pird kustub. Tehke järeldus.

5. Asetage purki põlev küünal (2—3 cm pikkune). Täitke teine purk süsihappegaasiga ja, seda kallutades, valage süsihappegaas esimesse purki. Pange tähele põleva küünla kustumist. Tehke järeldus.

Lisandage katseklaasis olevale veele mõni tilk violetset lakmuse lahust. Saadud lahus jaotage kahte ossa vastavatesse katseklaasidesse. Ühest lahusest laske süsihappegaas läbi, teine jääb võrdluseks. Pange tähele, et süsihappegaasi mõjul värvub lakmuse lahus punaseks, mida võib eriti hästi täheldada võrdlemisel teise katseklaasi sisuga. Soojendage süsihappegaasiga küllastunud lahust. Pöörake tähelepanu gaasimullide eraldumisele ja lahuse värvuse muutumisele. Seletage katse tulemusi. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

7. Täitke purk süsihappegaasiga. Võtke tiiglitangide vahele tükike magneesiumlinti. Süüdake põlema ja asetage põlev magneesium kiiresti purki süsihappegaasiga. Pange tähele magneesiumi põlemist õhus ja süsihappegaasis. Mis tekib purgi seintele? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

8. Täitke kuiv katseklaas süsihappegaasiga ja valage sinna kuni $^1/_3$ kõrgusest vett, sulgege katseklaasi suue pöidlaga ja märkige vee tase kummirõngaga. Seejärel loksutage tugevasti katseklaasi ja asetage katseklaas, pöialt tema suudmelt ära võtmata, veeklaasi suudmega allapoole. Vee all võtke pöial ära ja pange tähele vee tungimist katseklaasi. Võtke katseklaas koos veega veest välja ja tehke kindlaks vee taseme muudatus. Andke teostatud katse seletus. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

9. Puhuge klaastoru kaudu teie poolt väljahingatav õhk läbi lubjavee. Pange tähele sogasuse tekkimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

10. Täitke keeduklaas süsihappegaasiga ja jätke ta lahtiselt seisma. Iga 5 minuti järel määrake põleva pirru abil kindlaks süsihappegaasi haihtumise (difusiooni) aste.

2. töö. Süsihapude soolade saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, CO_2 saamise seadis, tiiglitangid, põleti või priimus, portselankauss, HCl ja $Ca(OH)_2$ lahused, Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $MgCO_3$, $NaHCO_3$ ja kriit; H_2SO_4, Na_2CO_3, $BaCl_2$ ja HNO_3 lahused, lakmus.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi kuni $^1/_3$ kõrguseni lubjavett. Laske sellest läbi süsihappegaasi. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Jätkake süsihappegaasi läbilaskmist seni, kui algul tekkinud sade lahustub. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Valage pool saadud lahusest teise katseklaasi. Lisage lahusele esimeses katseklaasis veidi lubjavett. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Keetke teises katseklaasis olev lahus. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand. Püüdke vastata, kus toimuvad looduses analoogilised keemilised protsessid. Missugune tähtsus on neil protsessidel looduses?

5. Puistake ühte katseklaasi veidi soodat (Na_2CO_3), teise potast (K_2CO_3), kolmandasse ammooniumkarbonaati $[(NH_4)_2CO_3]$ ja valage kõikidesse katseklaasidesse lahjendatud soolhapet. Kirjutage reaktsioonide võrrandid. Tõestage, et selle juures toimub süsihappegaasi eraldumine.

6. Puistake katseklaasidesse veidi soodat, potast, magneesiumkarbonaati ($MgCO_3$) ja tükike marmorit või kriiti. Valage igasse katseklaasi lahjendatud väävelhapet. Pange tähele vahutamist. Pange tähele, et väävelhape reageerib marmoriga või kriidiga ainult esimesel momendil ja siis lakkab reageerimast. Andke seletus. Kirjutage toimunud reaktsioonide võrrandid.

7. Valage katseklaasi sooda lahust ja lisage sinna kloorbaariumi liig. Jälgige sademe tekkimist. Lisage saadud sademele sool- või lämmastikhapet kuni sademe lahustumiseni. Kirjutage reaktsioonide võrrandid (nii sademe tekkimisel kui ka selle lahustumisel).

8. Võtke tiiglitangidega tükike marmorit ja kuumutage teda põleti

(priimuse) leegis, kuni ta hakkab helendama. Pärast täielikku jahtumist laske ta veega täidetud kaussi. Jälgige toimuvat.

Proovige vedelikku lakmuspaberiga. Missuguse aine olemasolule viitab lakmuspaberi värvus?

Kirjutage marmori lagunemise ja saadud kaltsiumoksüüdi veega ühinemise reaktsioonide valemid.

9. Puistake katseklaasi $NaHCO_3$ ja sulgege ta korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Kinnitage katseklaas horisontaalselt statiivile ja gaasijuhtetoru ots laske lubjaveega täidetud klaasi. Mis toimub? Mispärast soganeb lubjavesi? Missugused ained tekivad antud aine lagunemisel? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

5. Süsiniku ringkäik looduses.

Süsinik on elavate organismide hädavajalikuks koosteosaks. Kõik elavad organismid, nii taimed kui ka loomad tarvitavad hingamisel hapnikku (O_2) ja eritavad süsihappegaasi (CO_2).

Süsihappegaas tekib elavates organismides nende koostisse kuuluvate orgaaniliste ainete põlemisel. See protsess on organismide soojuse ja energia allikaks.

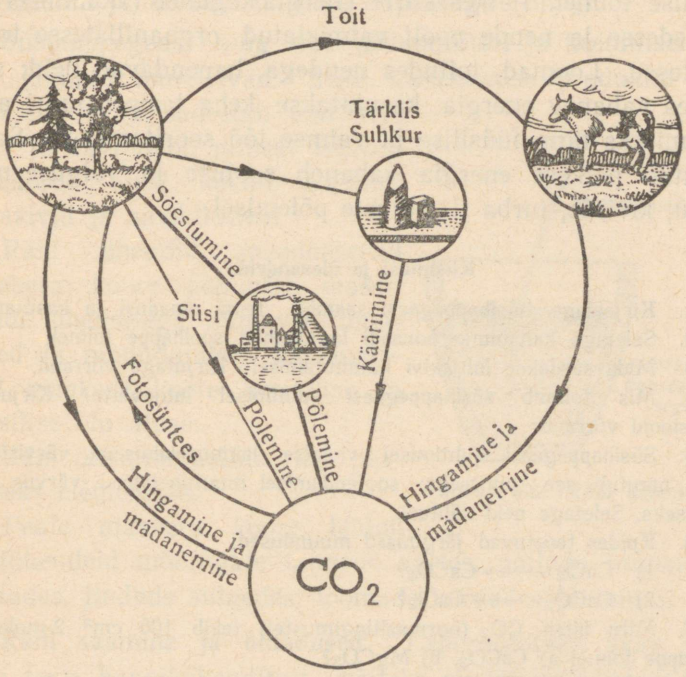
Samuti tekib süsihappegaasi kütuse põlemisel, taimede ja loomade jäänuste mädanemisel ning eraldub suurtes hulkades atmosfääri maakera sisemusest vulkaanilistel pursetel. Nende protsesside tagajärjel peaks õhku kogunema süsihappegaasi tohutuis hulkades. Kuid õhk säilitab oma alatist koostist, tähendab kusagil looduses peab toimuma vastupidine protsess — süsihappegaasi muundumise protsess.

Süsihappegaasi muundumise protsess toimub taimede lehtedes olevais klorofülli terakestes päikesevalguse ja vee osavõtul. Süsihappegaasi muundumise tulemusena eritavad taimed hapnikku ja lehtedes tekivad keerulised orgaanilised ühendid. Esimene mikroskoobis nähtav saadus on tärklis terakeste näol.

Seda protsessi nimetatakse fotosünteesiks ja teda tõesta-

sid kuulsa vene õpetlase, botaanik K. A. Timirjazevi (1843—1920) uurimused.

Sel viisil valmistavad taimed süsihappegaasist ja juurte kaudu imetud veest ning mineraalaineist keerulisi orgaanilisi aineid — tärklist, suhkrut, rasva ja valke. Taimede



Joonis 67. Süsiniku ringkäik looduses.

süsinikuühendid satuvad rohusööjate loomade organismi, kus süsinik hingamisel hapendub süsihappegaasiks ja uuesti eritub atmosfääri.

Me näeme, et looduses toimub süsiniku ringkäik: taimed neelavad õhust süsihappegaasi ja muudavad selle orgaanilisteks aineteks. Need ained lagunevad hingamisel taimedes ja

loomades ning süsihappegaas satub uuesti õhku. Sinna pöördub tagasi samal kujul ka põletatud kütuse ja kõdunevate taimede jäänuste süsinik. Sel viisil toimub ringkäik. Koos süsiniku ringkäiguga toimub ka energia ringkäik. Süsihappegaasi lagundamine rohelistes taimedes teostub päikesevalguse toimel. Päikesekiirte energia koguneb (akumuleerub) taimedesse ja nende poolt valmistatud orgaanilistesse toiteainetesse. Loomad, toitudes nendega, hapendavad neid; seejuures vabanev energia kasutatakse keha temperatuuri alalhoidmiseks ning füüsilise ja vaimse töö sooritamiseks. Sama kogutud päikese energia vabaneb soojuse ja valguse näol puidu, kivisöe, turba jt. kütuste põlemisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjeldage süsihappegaasi saamist, tema omadusi ja kasutamist.
2. Seletage kaltsiumkarbonaadi lagunemist soolhappe toimel.
3. Mida saadakse lubjakivi kuumutamisel? Kirjutage võrrand.
4. Mis toimub süsihappegaasi juhtimisel lubjavette? Kirjutage reaktsiooni võrrand.
5. Süsihappegaasi juhtimisel violetse lakmuselahusega värvistatud vette muutub see punaseks; soojendamisel muutub lahuse värvus jälle violetseks. Seletage neid nähtusi.
6. Kuidas teostuvad järgmised muundused:
   1) $CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3$?
   2) $CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2$?
7. Mitu liitrit CO_2 (normaaltingimustel) tekib 100 cm^3 2-molaarse soolhappe toimel a) $CaCO_3$, b) $MgCO_3$?
8. Päikesepaistelise ilmaga adsorbeerivad taimed umbes 5 g süsihappegaasi 1 m^2 lehepinna kohta. Leidke, ligikaudu mitu grammi süsinikku kogutakse päevas.

C. RÄNI.

1. Räni — *Silicium.*

Keemiline sümbol Si; aatomkaal 28,06.

Mendelejevi tabelis asub IV rühma III reas.

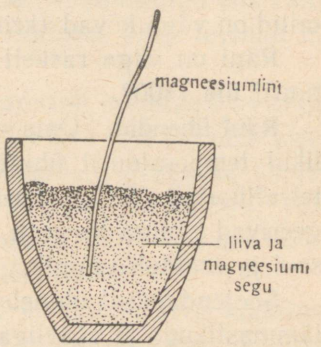
Esmakordselt saadi a. 1811.

Räni looduses. Hapniku järel on räni leviku poolest maakoores teisel kohal. Räni moodustab umbes 26% maakera koore massist. Paljud kivimid nagu graniit, süeniit, gneiss, basalt, porfüür, trahhüüt jne. on räni ühendid hapnikuga ja rea teiste elementidega. Kõigile tuntud liiv, kvarts, ametüst, mäekristall jt. on räni ühendid hapnikuga (SiO_2).

Süsihappegaasi ning vee mehaanilisel ja keemilisel toimel kivimid murenevad. Selle murenemise produktid viib vesi merre ja sadestab nad seal liiva ja savi näol, millest tekivad omakorda uued kõvad kivimid: liivakivid ja savikiltkivid.

Räni ühendid moodustavad maakera koore põhimise massi; nende ühenditega toimuvad muutused ja muundumised moodustavad maakera koore keemilise ja füüsilise elu aluse.

Räni on mineraalide riigi peamiseks elemendiks.



Joonis 68. Räni saamine.

Peale maakera koore leidub räniühendeid mõningate taimede vartes, paljude infusooride kestades, lindude sulgedes, loomade karvades ja mujal.

Räni saamine ja omadused. Laboratoorselt saab vaba räni tema hapnikühenditest, näiteks ränidioksüüdist (SiO_2). Selleks segatakse peenestatud räniliiv magneesiumpulbriga, asetatakse tiiglisse ja süüdatakse põlema magneesiumlindi abil, mis on otsapidi torgatud sellesse segusse.

Reaktsioon toimub energiliselt järgmise võrrandi põhjal:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Magneesiumoksüüdi saab reaktsiooni produktide hulgast

kõrvaldada soolhappes lahustamise teel. Tehniliselt saadakse räni elektriahjudes koksi kaasabil.

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\uparrow$$

Ränil on analoogiliselt süsinikuga kaks allotroopset teisendit.

A m o r f n e räni on tumepruun pulber, mis tugeva kuumutamise puhul süttib ja põleb ränidioksüüdiks (SiO_2).

K r i s t a l n e räni esineb hallikas-musta värvusega helbetaoliste kristallidena, mis sarnanevad grafiidiga. Need kristallid on väga kõvad (kriimustavad klaasi) ja juhivad elektrit. Räni on väga raskelt sulav aine, ta sulab alles temperatuuril üle 1400°.

Räni ühendid. Oma olemuselt on räni mittemetall. Harilikul temperatuuril ühineb räni ainult fluoriga, andes ränitetrafluoriidi (SiF_4). Leelised (ka tugevasti lahjendatud) reageerivad räniga kergesti, mille juures tekib vastav ränihappe sool ja eraldub vesinik.

Soojendamisel ühineb räni hapnikuga, klooriga, broomiga, lämmastikuga ja väävliga. Tekivad ränidioksüüd (SiO_2), ränitetrakloriid ($SiCl_4$), ränitetrabromiid ($SiBr_4$), räninitriid (Si_3N_4), ränisulfiid (SiS_2). SiO_2 ja söe segu tugeval kuumutamisel tekib ränikarbiid (SiC), mida tavaliselt nimetatakse k a r b o r u n d u m i k s. Karborundum on kristalliline aine, millesse ei toimi ka kõige kangemad happed. Kõvaduse tõttu, mis on vaevalt väikesem teemandi omast, kasutatakse teda lihvimismaterjalina.

Eriti tähtsad on räni ühendid metallidega, nn. **silitsiidid.** Saadakse neid metallide kokkusulatamisel ränidioksüüdiga, samuti ka metallide oksüüdide kokkusulatamisel ränidioksüüdiga ja söega. Kui näiteks kuumutada liiva magneesiumi liiaga, siis tekib magneesiumsilitsiid (Mg_2Si). Metallide silitsiidid on suure kõvadusega ja paljud neist on happekindlad, näiteks räni sulam rauaga (FeSi, Fe_3Si_2) jt.

Mõned metallide silitsiidid lagunevad happe toimel, mille juures tekivad räni vesinikühendid — nn. **silaanid.** Näiteks:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4 \uparrow$$

Silaan SiH_4 on õhus isesüttiv gaas:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

2. Ränidioksüüd ehk ränihappe anhüdriid.

Räni peamiseks hapnikühendiks on ränidioksüüd ehk ränihappe anhüdriid (SiO_2). Ta on looduses väga levinud nii kristalsel kui ka amorfsel kujul.

Kristalne ränidioksüüd esineb peamiselt mineraali kvartsi näol. Puhtaimaks kvartsiks on mäekristall, mis moodustab läbipaistvaid värvusetuid kristalle. Pruunika värvusega mäekristalli nimetatakse suitsutopaasiks, roosaka või punakaslilla värvusega mäekristalli — ametüstiks. Mäekristalli värvus oleneb lisanditest.

Kõige sagedamini leidub kvartsi poolläbipaistva massina, mis on kas värvusetu või värvitud mitmesugustes toonides.

Kvarts esineb ka paljude kivimite koostises, nagu graniit, gneiss jt. Graniidi rabenemise saadused on liiv, põllupagu ja vilgukivi. Tavaline liiv koosneb kvartsi terakestest. Puhas liiv on valge värvusega, harilikult on ta aga rauaühendite sisalduse tõttu värvunud kollaseks või punakaks.

Kristalne ränidioksüüd on suure kõvadusega, ta sulab ainult paukgaasi leegi või volta kaare temperatuuril ning lahustub ainult fluorvesinikhappes.

Sulanud ränidioksüüd on värvusetu vedelik, mis jahtumisel annab klaasitaolise läbipaistva massi — amorfse ränidioksüüdi, mis väliselt sarnaneb täiesti klaasiga. Selliselt valmistatakse puhtast kvartsist kõrge temperatuuri juures kvartsklaasi, mis laseb läbi ultraviolettkiiri. Kvartsklaasist valmistatakse keemia laboratooriumis kasutatavaid nõusid. Pu-

nase hõõguseni kuumutatud kvartsnõud ei pragune isegi kiirel jahutamisel külmas vees, sest kvartsil on väga väike ruumpaisumise koefitsient.

Amorfset kvartsi leidub looduses palju harvemini kui kristalset. Temast koosnevad mõnede madalamat liiki vetikate kestad. Paljudes kohtades leidub selliseid ränivetikate kestadest kogunenud amorfse kvartsi — d i a t o m i i d i lademeid. Diatomiiti kasutatakse soojusisolatsiooni materjaliks, puhastuspulbrina jne. Diatomiidist ja nitroglütseriinist valmistatakse dünamiiti.

Kristalse ja amorfse ränidioksüüdi segu on tavaline tulekivi. Tuleb märkida veel ahhaati, värviline ja omapärase kihilisusega mineraal, mida kasutatakse uhmrite, täpsete kaaluprismade jms. valmistamiseks.

3. Ränihapped ja nende soolad.

Ränihappe anhüdriid on happelise iseloomuga oksüüd, ta reageerib kõrgel temperatuuril alustega, metallide oksüüdidega ja sooladega, moodustades ränihappe soolasid — silikaate. Nii näiteks saadakse ränihappe soolasid järgmiste võrrandite kohaselt:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Ränidioksüüdi sulatamisel leelistega saadud ränihapu naatrium ja ränihapu kaalium on poolläbipaistvad klaasitaolised ained, mis lahustuvad vees, mille tõttu neid nimetatakse v e s i k l a a s i k s.

Vesiklaasi kasutatakse mitmesuguste kittide ja tulekindlate määrete valmistamiseks, seebi-, paberi- ja värvimistöös-

tuses, puidu ja riiete immutamiseks, et teha neid tulekindlaks ja vastupidavaks mädanemisele.

Ränihapet ei ole võimalik saada ränidioksüüdi otsesel ühinemisel veega, sest SiO_2 on vees lahustumatu. Harilikult saadakse ränihapet tema vees lahustuvatest sooladest (Na_2SiO_3 või K_2SiO_3) teiste hapete toimel; näiteks:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$$

Saadud ränihape eraldub lahusest sültja sademena. Ränihape on väga nõrga keemilise aktiivsusega. Ta värvib küll lakmuse punaseks, kuid ei ole hapu maitsega.

Lahusest eralduv sültjas ränihappe sade sisaldab määramatul hulgal vett, mida saab kõrvaldada soojendamisega. Sel teel aga ei ole võimalik saada mingit püsiva koostisega ränihapet, mida saaks väljendada kindla valemiga, sest saadud sade kaotab järk-järgult vett seni, kuni kuumutamisel muutub puhtaks värvusetuks ränihappe anhüdriidiks:

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Valemile H_2SiO_3 vastab r ä n i h a p e. Teda võib kujutada ühe molekuli vee ja ühe molekuli ränidioksüüdi reageerimise tulemusena:

$$H_2SiO_3 = H_2O \cdot SiO_2$$

Ränihappe soolasid leidub suurel hulgal looduses ja neid nimetatakse s i l i k a a t i d e k s. Enamiku silikaatide koostis on väga keerukas. Silikaatide valemite lihtsustamiseks kujutatakse neid harilikult oksüüdide ühenditena, näiteks:

kaoliin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
ortoklass $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
asbest $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$

Silikaadid on looduses väga levinud. Paljud looduslikest silikaatidest on vääriskivid, nagu topaas, akvamariin jt.

Silikaadid kuuluvad terve rea kivimite koostisse, mis moodustavad suuri mäeahelaid. Maapinnal kivimid ei püsi muutumatutena. Temperatuuri vahelduse, tuule, vee, süsihappegaasi ja teiste looduslike tegurite mõjul kivimid lagunevad peenemateks osadeks või muutuvad keemiliselt. Kivimite füüsilist murenemist nimetatakse *rabenemiseks* ja keemilist murenemist — *porsumiseks*. Nii näiteks rabeneb graniit temperatuuri vahelduste, vee ja õhu toimel liivaks (SiO_2), põllupaoks ja vilgukiviks.

Eriti tähtis on põllupagude ja vilgukivide porsumine, s. t. lagunemine vee ja süsihappegaasi toimel, mille tulemusena tekib kaoliin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), liiv ($SiO_2$) ja kaaliumkarbonaat ($K_2CO_3$).

Porsumisprotsessi võib kujutada näiteks järgmiselt:

$$\underset{\text{ortoklass}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + CO_2 + H_2O =$$

$$= \underset{\text{liiv}}{K_2CO_3} + \underset{}{4SiO_2} + \underset{\text{kaoliin}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}$$

Samal viisil lagunevad ka paljud teised keerulise ehitusega silikaadid lihtsama ehitusega silikaatideks. Selle tulemusena kogunevad maapinnale liiv, savi, kaaliumi soolad. Kõik see koos orgaanilise aine jäänustega moodustab mulla. Porsumisprotsessid on suure tähtsusega taimede elus. Taimed ei saa neile vajalikku kaaliumi omandada otse silikaatidest, sest need ei lahustu vees. Porsumisel silikaadid lagunevad ja tekivad lahustuvad kaalisoolad, mida taimed on suutelised kergesti omandama.

4. Silikaatide tähtsus ja kasutamine.

Räni ühenditel on suur tähtsus rahvamajanduses. Ränidioksüüd ja silikaadid on klaasi, keraamiliste toodete, portselani, fajansi, ehitusmaterjalide ja sideainete tooraineks.

Klaas. Klaasi sulatamist tundsid juba vanad egiptlased. Tavaline klaas on leelis- ja leelismuldmetallide silikaatide ja kvartsi (SiO_2) sulam. Harilik aknaklaas või pudeliklaas on naatriumsilikaadi, kaltsiumsilikaadi ja kvartsi sulam. Sellise klaasi koostis on väljendatav järgmise ligikaudse valemiga:

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

Aknaklaasi saamise lähteaineks on valge liiv (SiO_2), sooda (Na_2CO_3) ja kriit ($CaCO_3$). Koostatud lähteainete segu asetatakse erilistesse vann-ahjudesse ja soojendatakse generaatorgaasi põletamise teel. Kõrgel temperatuuril (1400°) nimetatud segu sulab ja muutub vedelaks läbipaistvaks massiks. Seejuures asendab ränihappe anhüdriid (SiO_2) eralduva süsihappe anhüdriidi (CO_2) ning tekivad naatriumi ja kaltsiumi silikaadid segus ränidioksüüdiga. Toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Saadud sulamist valmistatakse aknaklaas, pudelid ja klaasnõud. Puhta ja läbipaistva klaasi saamiseks võetakse puhas valge kvartsliiv. Kui liiv on lisandite poolt värvitud, siis saadakse mitmesuguse värvitooniga klaas. Nii näiteks värvib raud(II)silikaat klaasi rohekaks, raud(III)silikaat kollakaks. Koobalt(II)silikaat värvib klaasi siniseks; kroom(III)silikaat, samuti ka vask(II)silikaat — roheliseks, vask(I)silikaat — punaseks.

Klaasil ei ole kindlat sulamistemperatuuri ning jahtumisel muutub ta järk-järgult tahkemaks, nii on kerge temast puhuda klaasnõusid, tõmmata torusid ja plaate, valada peegliklaasi ja pressida igasuguseid klaastooteid. Kaasajal toimub klaastoodete valmistamine eriliste masinate abil. Veel pool sajandit tagasi tehti seda käsitsi.

Raskelt sulava klaasi valmistamisel tarvitatakse Na_2CO_3 asemel K_2CO_3. Raskelt sulaval klaasil on väiksem ruumpaisumise tegur ja ta sulab kõrgemal temperatuuril. Temast valmistatakse keemia laboratooriumides kasutatavaid klaasnõusid.

Optilise klaasi saamiseks võetakse kriidi asemel seatina(II)oksüüd (PbO). Sellisel klaasil on suur valgusmurdmise koefitsient ja tugev läige. Temast valmistatakse optilisi läätsi ja kristallklaasist esemeid.

Tuleb märkida, et klaasi koostis on küllalt keerukas, sest peale nimetatud põhiliste kooste-osade sisaldab klaas veel palju lisandeid. Kaasaegses klaasitööstuses valmistatakse palju erisorte klaasi.

Keraamika. Keraamikaks nimetatakse savist valmistatud esemeid. Savi põhilisteks omadusteks, millest on tingitud tema tehniline kasutamine, on plastilisus ja kõvastumine põletamisel. Pärast põletamist muutuvad savist esemed mehaaniliselt tugevaks ja atmosfääri mõjudele vastupidavaks. Seda omadust kasutatakse ära telliste, katusekivide, fajansi ja savinõude valmistamisel.

On olemas mitmesuguseid saviliike, millest kõige hinnalisemaks on valge savi ehk kaoliin. Temast valmistatakse portselani.

Tsement. Tsement on sidematerjal, mida kasutatakse tahkete esemete omavaheliseks ühendamiseks. Viimast võimaldab tsemendi järk-järguline kõvenemine. Tsement on tähtsaks ehitusmaterjaliks. Teda saadakse savi ja lubja põletamisel erilistes ahjudes. Selleks segatakse nimetatud ained kuivalt või märjalt ja seejärel põletatakse tugevasti. Põletamisel laguneb kaltsiumkarbonaat kaltsiumoksüüdiks ja süsihappegaasiks. Kaltsiumoksüüd ühinedes saviga moodustab kaltsiumsilikaadi ja teised ühendid. Põletatud segu jahvatatakse peeneks pulbriks, mida kasutataksegi tsemendina. Tse-

mendist ja veest valmistatud segu kõveneb aeglaselt ja ühendab tugevasti ehituskivid omavahel.

Tsemendi segamisel liivaga, kruusaga ja killustikuga saadakse betoon. Betoonist püstitatakse suuri ehitisi — hooneid, sildu, tamme jne. Neile ehitistele suurema tugevuse andmiseks ehitatakse esmalt rauast sarrus, mille vahed valatakse betooni täis. Sellist betooni nimetatakse sard- ehk raudbetooniks. Sardbetoonil on kaasaegses ehitustehnikas määratu tähtsus.

Küsimusi.

1. Kuidas saadakse laboratooriumis vaba räni tema ühenditest?
2. Nimetage räni füüsilisi omadusi.
3. Missugusel kujul esineb räni looduses?
4. Nimetage kristalse ränidioksüüdi esinemisvorme looduses.
5. Ränihappe saamine ja tema omadused.
6. Mida teate vesiklaasist?
7. Mida nimetatakse silikaadiks?

Laboratoorne töö.

Räni ja tema ühendid.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, bensiinipõleti või priimus, portselan-uhmer, statiiv, raudplaat, pirrud, klaaspulber ja toru, lehter, filter, nikkel- või terastraat, liiv, magneesiumlint ja -pulber, Na_2CO_3, lakmus, lahjendatud ja kontsentreeritud HCl, Na_2SiO_3 lahus, Kipp'i aparaat CO_2 saamiseks, fenoolftaleiin, linase riide tükike (võib olla ka puuvillriide tükk).

Töö teostamine.

1. Võtke paberile veidi väga peeneks hõõrutud kuiva liiva, samasse puistake ka magneesiumi pulbrit, võttes viimast mahuliselt kaks korda rohkem kui liiva. Segage hoolikalt. Puistake saadud segu raudplaadile, mis on asetatud statiivi rõngale, torgake segusse otsapidi magneesium-

lint ja süüdake see teisest otsast põlema pirruga. Jälgige liiva ja magneesiumpulbri vahelist energilist reaktsiooni. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Reaktsiooni lõpul laske raudplaadil tekkinud aine jahtuda ja siis puistake ta osade kaupa keeduklaasis olevasse soolhappe lahusesse. Jälgige ränivesiniku tekkimist ja selle isesüttimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Arvutage sooda ja liiva vahel toimuva reaktsiooni valemi järgi, kui palju tuleb võtta kristallsoodat 2 g liiva kohta selleks, et saada Na_2SiO_3. Kaaluge arvutatud ainehulki ja segage neid hoolikalt uhmris.

Võtke väike kogus seda segu tuliseks aetud nikkel- või terastraadiga (traadi ots keerake rõngaks) ja asetage põleti leeki (leegis toimub segu sulamine ja tema kooste-osade reageerimine teineteisega). Kui traadil on liiga vähe segu, siis tuleb katset korrata. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Pärast sulatamist hõõruge saadud klaasitaoline mass uhmris pulbriks, puistake katseklaasi ja lahustage saadud aine väheses veehulgas ($^1/_3$ katseklaasi). Filtreerige saadud lahus teise katseklaasi. Lisandage filtraadile veidi (3—4 tilka) lakmust ja valage juurde klaaspulga abil tilkhaaval soolhapet kuni nõrgalt happelise reaktsioonini. Jälgige ränihappe eraldumist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Võtke $^1/_3$ katseklaasi naatriumsilikaadi kontsentreeritud lahust ja lisage sellele veidi lahjendatud soolhappe lahust (1 : 1) kuni ränihappe sültja sademe tekkimiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Valage katseklaasi veidi naatriumsilikaadi lahust ja laske sellest läbi süsihappegaasi vool. Jälgige ränihappe eraldumist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

5. Soojendage klaastoru piirituslambi leegis kuni pehmenemiseni ja pistke kiiresti klaasis olevasse vette. Klaas puruneb peenteks kildudeks. Valage vesi ära, puistake klaasikillud portselan-uhmrisse ja hõõruge hoolikalt pulbriks. Peske saadud pulber veega klaasi ja lisandage mõni tilk fenoolftaleiini. Pange tähele lahuse punaseks muutumist. Seletage, miks fenoolftaleiin muutus punaseks.

6. Pistke vesiklaasi lahusesse pird ja jätke see sinna järgmise päevani (parem: mitmeks päevaks). Seejärel kuivatage pird ja püüdke seda süüdata. Pange tähele, et pird ei sütti, vaid ainult hõõgub. Teostage sama katse linase või puuvillase riidega. Võrrelge, mis süttib kiiremini, kas immutatud või immutamata riie. Missugune praktiline tähtsus on sellel?

5. Süsiniku rühma iseloomustus.

Me tutvusime süsiniku ja räni omadustega ja lihtsamate ühenditega. Välimuselt ja oma ühendite omadustelt on need kaks elementi teineteisele üsna lähedased. Mõlemad esinevad mitmes allotroopses kujus. Neil on kõrge sulamistemperatuur, mis näitab, et nende molekulid on suured ja sisaldavad määratu hulga aatomeid.

Süsiniku ja räni ühenditest võib kõige iseloomulikumateks lugeda ühendeid hapnikuga ja vesinikuga. Vaatleme esimesi. Hapnikuga annavad nad kaks tüüpi ühendeid. Esimene tüüp: süsinikoksüüd (CO) ja ränioksüüd (SiO), milledes süsinik ja räni on kahevalentsed. Teine tüüp: süsinikdioksüüd (CO_2) ja ränidioksüüd (SiO_2) on hapete anhüdriidid. Need happed on lähedased oma iseloomult, nad kuuluvad nõrkade hapete hulka. Neis ühendeis on süsinik ja räni neljavalentsed.

Mõlematel elementidel on nõrgalt väljenduvad mittemetallilised omadused. Vesinikuga annavad nad analoogilisi ühendeid: metaani (CH_4) ja silaani (SiH_4). Neis ühendeis on nad neljavalentsed.

Sarnasuse kõrval on nendel elementidel ka erinevusi.

Süsinikku leidub looduses vabas olekus, räni mitte. Süsinikdioksüüd on hariliku temperatuuri puhul gaasiline aine, mis kõrgel temperatuuril laguneb kergesti. Ränidioksüüd on tahke aine, ta ei lagune ka kõige kõrgemate temperatuuride puhul. Süsihapet ei tunta vabas olekus, ränihapet aga küll, kuigi ta kergesti laguneb anhüdriidiks ja veeks. Tuntakse ainult ühte süsihapet H_2CO_3, sest praktiliselt on olemas ainult tema soolad. Ränihappeid, arvestades nende soolade järgi, on suur hulk. Metaan (CH_4) on püsiv gaas, mis süttib õhus kõrge temperatuuri puhul, silaan (SiH_4) süttib õhus iseenesest.

Peale selle on veel terve rida teisi erinevusi, kuid need erinevused on siiski seaduspäraselt seotud nende elementide aatomkaaludega. Järgnevalt toodud tabelis on kõrvutatud mõningad nende elementide omadused.

Elemendi nimetus	Süsinik (C)	Räni (Si)
Aatomkaal	12	28,06
Erikaal	amorfne — 1,86 grafiit — 2,3 teemant — 3,5	kristalne — 2,35
Sulamistemperatuur	~ 3500°	~ 1415°
Keemistemperatuur	~ 4000°	~ 2400°
Valents vesiniku järgi	4	4
Vesinikühendid	CH_4	SiH_4
RH_4 sulamistemperatuur	—161,4°	—112°
RH_4 keemistemperatuur	—184°	—185°
Valents hapniku järgi	2 ja 4	2 ja 4
Hapnikühendid	CO ja CO_2	SiO ja SiO_2
RO_2 keemistemperatuur	—78,5°	2590°
RO_2 sulamistemperatuur	—57°	1470° (kvarts)
Happed	H_2CO_3	H_2SiO_3

Vaadeldud keemilised elemendid süsinik ja räni on perioodilise süsteemi IV rühma algelementideks. Neil on keskne asend keemiliste elementide perioodis ja nad on selle tõttu eri olukorras. Nad on viimasteks elementideks, mis selle sõna täies mõttes on mittemetallid. Neile eelnevad III, II ja I rühma elemendid on eranditult metallid. Nii lõpetame süsiniku rühma vaatlemisega mittemetalliliste omadustega elementide käsitlemise. Võrreldes VII, VI, V ja IV rühma elementide iseärasusi ja keemilisi omadusi, märkame, et nendel elementide rühmadel on ka mõningaid ühiseid omadusi. Nad on kõik mittemetallid ja annavad happeid. Tuleb aga märkida, et need ühised omadused seaduspäraselt muutuvad nõrgenemise suunas, alates

halogeenidest süsiniku poole. Näiteks moodustavad halogeenid keemiliselt kõige aktiivsemaid happeid, süsinik ja räni aga annavad üsna nõrku happeid. Halogeenid ühinevad teiste elementidega väga energiliselt, süsinik ja räni aga raskelt. Hapniku ja lämmastiku rühmad on nende vahel nagu keskses asendis.

Halogeenid on tüüpilised mittemetallid, mida aga ei saa ütelda süsiniku rühma elementide kohta. Kuigi viimased on ka mittemetallid, esineb neil nõrgalt ka metallilisi omadusi. Näiteks süsinik ja räni on elektrijuhid, mis on metallide iseloomulikuks omaduseks.

Sellest järeldub, et elementide süsteemis leidub selliseid elemente, milledel on nii metallide kui ka mittemetallide omadusi. Nad on nagu ülemineku-elementideks mittemetallidelt metallidele. Seepärast on niisugused elemendid Mendelejevi perioodilises süsteemis paigutatud iga perioodi keskele.

Tabel 1.

Peamised saadused metallide lahustamisel hapetes.

Metallide aktiivsuse rida	HCl		H_2SO_4		HNO_3	
	lahjend.	kontsentr.	lahjend.	kontsentr.	lahjend.	kontsentr.
K	H_2	H_2	H_2	H_2S	NH_3	N_2O
Na	H_2	H_2	H_2	H_2S	NH_3	N_2O
Ba	H_2	H_2	H_2	H_2S	NH_3	N_2O
Sr	H_2	H_2	H_2	H_2S	NH_3	N_2O
Ca	H_2	H_2	H_2	H_2S	NH_3	N_2O
Mg	H_2	H_2	H_2	SO_2	NH_3	N_2O
Al	H_2	H_2	H_2	SO_2	NH_3	—
Zn	H_2	H_2	H_2	SO_2	NH_3	N_2O
Fe	H_2	H_2	H_2	SO_2	NH_3	—
Co	H_2	H_2	H_2	SO_2	NO	NO_2
Ni	H_2	H_2	H_2	SO_2	NO	—
Sn	H_2	H_2	H_2	SO_2	NH_3	NO_2
Pb	H_2	H_2	H_2	SO_2	NO	NO_2
H	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	SO_2	NO	NO_2
Hg	—	—	—	SO_2	NO	NO_2
Ag	—	—	—	SO_2	NO	NO_2
Pt	—	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—

Soolade ja aluste lahustuvus vees. Tabel 2.

Metall / Hüdroksüül ja happejääk	I K	I Na	II Ba	II Ca	II Mg	III Al	III Cr	II Fe	III Fe	II Mn	II Zn	I Ag	II Hg	II Cu	II Pb
I OH	l	l	l	vl	vl	e	e	e	e	e	e	—	—	e	e
I Cl	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	e	l	l	vl
II S	l	l	l	vl	l	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
II SO_3	l	l	e	e	e	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
II SO_4	l	l	e	vl	l	l	l	l	l	l	l	vl	l	l	e
III PO_4	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
II CO_3	l	l	e	e	e	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
II SiO_3	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	—	e	e
I NO_3	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l

Rooma numbrid tähistavad valentsi. Tabelis täht «l» tähendab lahustuvat ühendit, «vl» — raskesti lahustuvat ja «e» — lahustumatut.

Tabel 3.

1 liitri gaasi kaal normaaltingimustes (0° ja 760 mm).

Gaasi nimetus	Valem	1 liitri kaal g-des	Gaasi nimetus	Valem	1 liitri kaal g-des
Vesinik	H_2	0,0899	Õhk	—	1,2928
Hapnik	O_2	1,4289	Lämmastik	N_2	1,2506
Osoon	O_3	2,139	Ammoniaak	NH_3	0,7708
Kloor	Cl_2	3,214	Dilämmastikoksüüd	N_2O	1,9778
Kloorvesinik	HCl	1,6392	Lämmastikoksüüd	NO	1,3402
Broomvesinik	HBr	3,6444	Süsinikoksüüd	CO	1,2504
Joodvesinik	HJ	5,66	Süsihappegaas	CO_2	1,9769
Väävelvesinik	H_2S	1,539	Metaan	CH_4	0,7168
Vääveldioksüüd	SO_2	2,927			

Tabel 4.

Tähtsamate elementide aatomkaalud (ümardatud).

Elemendi nimetus	Sümbol	Aatomkaal	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatomkaal
Alumiinium	Al	27	Kuld	Au	197
Antimon	Sb	122	Lämmastik	N	14
Arseen	As	75	Magneesium	Mg	24
Baarium	Ba	137	Mangaan	Mn	55
Boor	B	11	Naatrium	Na	23
Broom	Br	80	Nikkel	Ni	59
Elavhõbe	Hg	201	Plaatina	Pt	195
Fluor	F	19	Raud	Fe	56
Fosfor	P	31	Räni	Si	28
Hapnik	O	16	Seatina	Pb	207
Hõbe	Ag	108	Strontsium	Sr	88
Jood	J	127	Süsinik	C	12
Kaalium	K	39	Tina	Sn	119
Kadmium	Cd	112	Tsink	Zn	65
Kaltsium	Ca	40	Vask	Cu	64
Kloor	Cl	35,5	Vesinik	H	1
Koobalt	Co	59	Vismut	Bi	209
Kroom	Cr	52	Väävel	S	32

SISUKORD.

Lk

Eessõna 3

I peatükk. **Mendelejevi elementide perioodiline süsteem.** 5

II peatükk. **Hapniku rühm.**

A. Sissejuhatus 15
B. Hapnik 15
1. Hapnik — *Oxygenium* 15
Laboratoorsed tööd 24
2. Osoon O_3 27
3. Hapniku ühendid vesinikuga 31
Laboratoorsed tööd 37
C. Väävel 38
1. Väävel — *Sulfur* 38
Laboratoorne töö 47
Laboratoorne töö 50
2. Väävelvesinik H_2S 52
Laboratoorsed tööd 58
3. Väävlishapend ja väävlishape 59
Laboratoorne töö 65
4. Väävelhapend ehk väävelhappe anhüdriid 66
5. Väävelhape H_2SO_4 70
Laboratoorsed tööd 77
6. Väävli ringkäik looduses 91
7. Hapniku rühma elementide sarnasus ja erinevused. Seleen ja telluur 92

III peatükk. **Lämmastiku rühm.**

A. Sissejuhatus 96
B. Lämmastik 97

Lk.

1. Lämmastik — *Nitrogenium* 97
2. Õhk 101
3. Ammoniaak 105
Laboratoorsed tööd 113
4. Lämmastiku ühendid hapnikuga 120
5. Lämmastikhape 123
Laboratoorne töö 130
Laboratoorne töö 139
6. Seotud lämmastiku tähtsusest taimede ja loomade elus . 140
7. Lämmastiku ühendite tähtsus NSV Liidu rahvamajanduses ja riigi kaitsevõime kindlustamisel 146

C. Fosfor 147

1. Fosfor — *Phosphorus* 147
2. Fosfori ühendid hapnikuga 155
3. Fosforväetisi 158
4. Lämmastikurühma elementide sarnasus ja erinevused . . 162

IV peatükk. **Gaasiliste ainete molekulkaalu määramine.**

1. Avogadro seadus 166
2. Gaaside molekulide ehitusest 170
3. Gaaside gramm-molekuli ruumala 173
4. Gaasi molekulkaalu määramine 175
5. Arvutusi gaasiliste ainetega 177
6. Molekuli valemi leidmine 179
Laboratoorne töö 179

V peatükk. **Süsiniku rühm.**

A. Sissejuhatus 182
B. Süsinik 183

1. Süsinik — *Carboneum* 183
Laboratoorsed tööd 192
Laboratoorne töö 196
2. Süsinikoksüüd CO 203
3. Süsihappegaas 209
4. Süsihape ja tema soolad (karbonaadid) 213
Laboratoorsed tööd 219
5. Süsiniku ringkäik looduses 222

Lk.
C. Räni 224
1. Räni — *Silicium* 224
2. Ränidioksüüd ehk ränihappe anhüdriid 227
3. Ränihapped ja nende soolad 228
4. Silikaatide tähtsus ja kasutamine 230
Laboratoorne töö 233
5. Süsiniku rühma iseloomustus 235

Tabel 1. Peamised saadused metalliide lahustamisel hapetes . . . 238
Tabel 2. Soolade ja aluste lahustuvus vees 239
Tabel 3. 1 liitri gaasi kaal normaaltingimustes 240
Tabel 4. Tähtsamate elementide aatomkaalud (ümardatud) . . . 240

Vastutav toimetaja J. Jakk.
Keeleline toimetaja O. Ojasson.
Tehniline toimetaja H. Kohu.

Ladumisele antud 2. III 1950.
Trükkimisele antud 15. V 1950.
Trükiarv 2000. Paber 56×79, 1/16.
Trükipoognaid 15,25 + 1 tabel.
Formaadile 60×92 kohaldatud trükipoognaid 12,2. Arvutuspoognaid 14,24. MB-03327. Trükikoda „Noor-Eesti", Tartu, Kastani 38. Tellimise nr. 500.

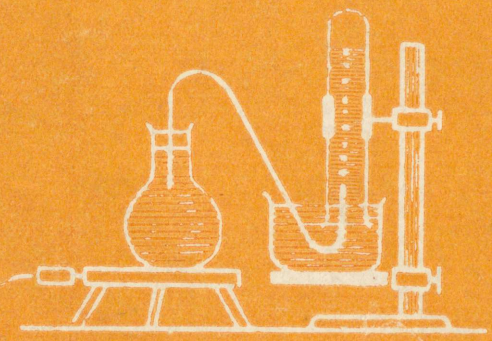
На эстонском языке.

К. Принкман. Химия для IX класса.

Hind rbl. 4.60

Rbl. 4.60

A-18363
II



TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00504986 3