A. KULMAN

ÜLDINE JA ANORGAANILINE KEEMIA

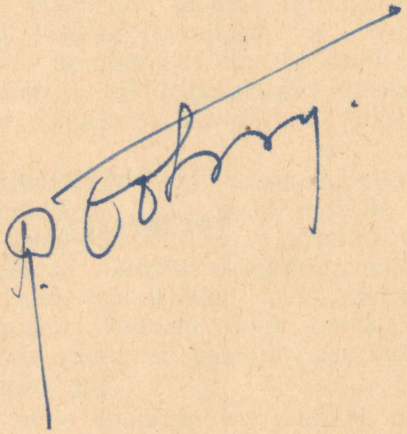
RK

„PEDAGOOGILINE KIRJANDUS“

A-18463

Prof. A. KULMAN

ÜLDINE JA ANORGAANILINE KEEMIA



RK
„PEDAGOOGILINE KIRJANDUS"
TALLINN 1949

NSV Liidu Kõrgema Hariduse Ministeeriumi poolt lubatud põllumajandustehnikumide õpikuna.

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

I peatükk.

Keemia põhimõisted ja -seadused.

§ 1. Keemia aine. Inimest ümbritsev maailm on materiaalne. Teda pole keegi loonud ja ta ei kao kunagi. Maailma moodustav mateeria eksisteerib objektiivselt ja on meile tajutav.

Mõiste „mateeria" hõlmab meid ümbritseva maailma kõiki aineid — tahkeid, vedelaid ja gaasilisi; kergeid ja raskeid; aineid, mis moodustavad maakera, planeedid, päikese ja tähed; aineid, millest koosnevad inimesed, loomad ja taimed, jne. Nii osutub „mateeria" üldiseks mõisteks. Igapäevases elus on meil tegemist mateeria konkreetsete vormide ja liikidega, näiteks vasega, tsingiga, rauaga, klaasiga jne. Mateeria iga üksikut liiki nimetatakse a i n e k s.

Meid ümbritseva maailma üksikuid esemeid nimetatakse k e h a d e k s. Igal kehal on kindel kaal, kuju, mõõted, värvus jne. Peale selle saab igal kehal eristada a i n e t, millest ta koosneb. Ühest ja samast ainest on võimalik valmistada mitmesuguseid kehi. Rauast näiteks saab valmistada naela, mutrit, võtit, katuseplekki jne. Samanimelisi kehasid saab omakorda valmistada erinevatest ainetest. Sõrmust saab näiteks valmistada rauast, vasest, hõbedast, kullast jne.

Aineid me tunnetame neile igaühele iseloomulike omaduste kogumiku järgi. Näiteks küsimusele, mis on raud, saame vastata: „raud on helehall läikiv metall, sepistatav, venitatav, magnet tõmbab teda külge" jne. Võime osutada raua erikaalule (7,9), sulamistemperatuurile (1535° C), keemistemperatuurile (2450° C), erisoojusele (0,11 cal) ja reale teistele omadustele. Need omadused on raual olemas sellest olenemata, missuguse keha kujul ta esineb, kas naela, mutri, traadi või mõnel muul kujul. Nii saab aineid eristada nende omaduste järgi — värvuse, lõhna, erikaalu, sulamistemperatuuri, kõvaduse jne. järgi.

Olulisemaks mateeria omaduseks on liikumine. Liikumist tuleb siin mõista selle sõna laiemas mõttes, nagu iga muutust üldiselt.

Looduses ei esine midagi muutumatut: loomad ja inimene arenevad, vananevad, surevad; nende laibad lagunevad; kivimid porsuvad; alaliselt toimuvad metallide roostetamise, vee aurumise, mädanemise jne. protsessid.

„Mateeria liigub igaveses ringkäigus,... milles ei ole midagi igavest peale igavesti muutuva, igavesti liikuva mateeria ja tema liikumise ja muutumiste seaduste" (Engels, „Looduse dialektika").

Nii on kogu maailm igavesti liikuv, igavesti muutuv mateeria. Mateeriata ei ole liikumist, nagu pole ka mateeriat ilma liikumiseta:

liikumine on mateeria olemasolu vorm.

Oma iseloomult on mateeria liikumine lõpmatult mitmekesine. Sellest mitmekesisusest saab esile tõsta mõningad põhivormid. Kõige lihtsamaks mateeria liikumise vormiks on mehaaniline liikumine (lihtne keha asendi ja asukoha muutumine). Mateeria liikumise kõige kõrgemaks ja keerulisemaks vormiks on mõistuseline protsess, teadvus.

Kõike, mis toimub muutumiste maailmas, olgu see mehaaniline liikumine või keerulisemad ja sügavamad muutused, nimetatakse nähtusteks.

On olemas rida nähtusi, mille puhul üks või mitu ainet nagu kaovad ja nende asemele tekivad uued ained, millel on uued omadused. Nii näiteks omab raud, nagu eespool nägime, kindla läike, sepistatavuse, teda tõmbab magnet külge jne. Kui aga raud roostetab, tekib punakaspruun pulber. Sel pulbril ei ole läiget, ta ei ole sepistatav, teda ei tõmba magnet külge jne. Järelikult kadus roostetamisel näilikult üks aine (raud) ja tema asemele tekkis uus, millel on uued omadused. Analoogiline nähtus esineb puidu põlemisel: peale põlemist jääb järele kuhjake tuhka, mis omadustelt teravalt erineb lähteaineks võetud puidust. Selliseid nähtusi nimetatakse keemilisteks. Keemilised nähtused on väga levinud. Keemilised protsessid toimuvad vahetpidamata päikesel, tähtedel, maapinna sügavuses, pinnases, õhus, vees, organismides jne.

Igapäevases elus puutub inimene igal sammul kokku keemiliste nähtustega tehase praktikas, põllumajanduses ja eranditult kõikides rahvamajanduse harudes.

Rida muutusi taime ja loomade organismis on oma olemuselt

keemilised. Nii luuakse taimedes nende elutegevuse tulemusena mulla mineraalsooladest, veest ja süsihappegaasist süsivesikuid, valke ja rasvasid. Loomade maos allub toit reale sügavatele keemilistele muutustele, mille tulemusena ta omandatakse organismi poolt.

Käesoleva ajani on uuritud umbes 500 000 mitmesugust ainet. Kas nimetatud arvuga on ainete kõikvõimalik mitmekesisus tühjaks ammutatud? Teadus vastab sellele küsimusele eitavalt: vahetpidamata avastatakse uusi aineid ja luuakse neid laboratooriumides. Võimalike ainete arvul ei ole piiri, see on lõpmatu: „... maailm ei koosne valmis esemetest, vaid kujutab enesest protsesside kogumikku, milles muutumatuina näivad esemed... asuvad alalises muutumises: kord tekivad, kord hävivad..." (Marx ja Engels, Teosed, XIV köide, lk. 664).

Keemilised muutused iseloomustavad mateeria liikumise eri vormi, mida nimetatakse keemiliseks. Seega on keemia mateeria liikumise eri vormi teadus. Selle liikumise iseloomustavaks tunnusmärgiks on aine muutumine, mille puhul tekivad uute omadustega ained.

Keemia kui teaduse põhiülesandeks on tundma õppida liikumise keemilist vormi, selle liikumise seadusi, omandada keemilise protsessi juhtimise oskust.

On olemas rida nähtusi, mille puhul muutub ainult keha kuju, kuna aine, millest see keha koosneb, jääb muutumatuks. Kullatükist on võimalik näiteks valmistada raha, sõrmust, traati, õhukest plekki jne. Seejuures saadakse mitmesugused kehad, kuid nad koosnevad kõik samast ainest — kullast. Selliseid nähtusi, mille puhul toimuvad ainult kuju muutused, aine aga jääb muutumatuks, nimetatakse füüsilisteks. Edaspidi selgub, et füüsiliste ja keemiliste nähtuste vahele teravat piiri ei ole võimalik tõmmata. Üldiselt võib ütelda, et füüsika uurib mateeria ehituse ja liikumise elementaarseid vorme. Kui näiteks soojendada vett 100°-ni, siis ta hakkab keema ja muutub auruks. Aurustumine on füüsiline nähtus. Nagu näitavad vastavad uurimised, ei toimu selle juures veega kui ainega keemilisi muutusi: aur ja vesi on sama aine, kuigi eri olekutes. Jätkub soojendamise katkestamisest ja lähtetemperatuuri juurde tagasiminekust, kui aur muutub uuesti veeks. Analoogiliselt sellele on füüsiline nähtus ka jää, metallide jne. sulamine.

Keemiliste protsessidega käivad alati kaasas füüsilised nähtused. Magneesiumi põlemisel näiteks eraldub palju valgust, puidu ja kivisõe põlemisel — palju soojust. Mõnel juhul (näi-

teks galvaanilistes elementides) eraldub keemiliste protsesside tulemusena elektrienergia jne. Selliste nähtuste uurimine on samuti keemia ülesanne.

Niisiis:

keemia uurib: 1) aine omadusi ja koostist, 2) ühtede ainete muutumist teisteks, 3) nähtusi, mis kaasnevad nende muutustega.

§ 2. Keemia ja keemiatööstus. Inimene kasutab ja kohandab loodust vastavalt oma vajadustele. Maapõuest toodab ta maake, millest valmistab metalle. Viimased omavad rahvamajanduses määratu suurt tähtsust. Inimene kasutab kivisöe, turba, nafta, pae, liiva ja savi looduslikke lademikke. Kivisütt, turvast ja naftat kasutab ta ühelt poolt kütusena, teiselt poolt töötleb neid keemiliselt, saades rahvamajandusele tähtsaid aineid: värvaineid, ravimeid, lõhkeaineid, taimekaitsevahendeid jne. Põllupinnast ja õhku kasutab inimene toiduks kasutatavate ja tehniliste taimede kasvatamiseks (teravili, aedvili, puuvili, lina, puuvill), mida vastava töötlemisega muudab toiduaineteks, riideks jne.

Tehased ja ettevõtted, kus toimub mitmesuguse loodusliku tooraine keemiline töötlemine, kuuluvad keemiatööstuse piirkonda.

Keemiatööstus on käesoleva ajani teinud määratuid edusamme. Ta kasutab tooraineina selliseid materjale nagu vesi ja õhk, valmistades neist väetus- ja lõhkeaineid.

Kaasaegne keemiatööstus töötleb eduga mitte ainult looduslikke tooraineid. Tema käsutuses on meetodid, mis võimaldavad kunstlikult valmistada seda, mida varem osati võtta ainult looduselt valmis kujul. Siia kuuluvad sellised rahvamajanduslikult tähtsad tooted nagu sünteetiline kautšuk, tehiskiud, mitmesugused värvained, sünteetiline nafta, plastmassid, sünteetilised lõhnaained ja rida teisi. Nüüd valmistatakse neid aineid suures hulgas tööstuslikul teel. Sel teel on keemiatööstus loonud nende ainete tootmisele kindla aluse, mis ei olene loodusjõudude stiihilisusest.

Keemia ajalugu räägib meile sellest, et tema edusammud on seotud tööstuse vajadustega. Kuid arenedes tööstuslikul alusel avaldab keemiateadus omalt poolt määratut mõju keemiatööstuse ja põllumajanduse arenemisele.

Keemial ja keemiatööstusel on määratu tähtsus NSV Liidu rahvamajanduses. Masinate, traktorite ja autode valmistamiseks vajatakse metalli. Metalle toodetakse maakidest keemiliste meetoditega. Kõrge saagi saamiseks põldudelt on mehhaniseerimise

kõrval vajalikud väetusained, mida valmistatakse keemiatööstuses. Põllu- ja karjasaaduste töötlemiseks on vajalikud tehased, mille töö on rajatud keemilistele meetoditele. Taimede kaitseks kahjurite vastu vajatakse keemilisi vahendeid — mürke, mida valmistatakse keemiavabrikutes.

NSV Liidu keemiatööstuse arendamisele on suunatud valitsuse eriline tähelepanu. Nii on märgitud NSV Liidu Rahvakomissaride Nõukogu dekreedis 28. aprillist 1928. a.: „Kaasaegne keemia, mis kujundab ümber tööstusliku tootmise alused, avastab uusi odava tooraine allikaid ja liike, loob suurimaid materiaalseid väärtusi lihtsamatest ja levinumatest elementidest, esineb põllumajanduse sotsialistliku ümberkujundamise vahenditu relvana, — nihkub õigusega esiplaanile kui rahvamajanduse industrialiseerimise otsustavam tegur."

Samuti on rahvamajanduse kemiseerimise tähtsust toonitatud ka ÜK(b)P XVI kongressi otsuses: „Kongress peab vajalikuks kindlustada kõrvalekaldumatut ja järjekindlat kemiseerimise teostamist kõikides rahvamajanduse harudes kunstväetiste, taimekaitsevahendite, kaalisoolade, lämmastiku, tehiskiudude, metsakeemia, põlevkivi töötlemise, turba ja kivisõe töötlemise (sünteetilised õlid, kütused jne.), värvainete, ehitusmaterjalide jm. tootmise kiirendatud tempoga arendamise suunas." ÜK(b)P XVII kongress märgib, et kunstväetise kõikide liikide tootmine peab teise viisaastaku jooksul suurenema 10 korda. Resolutsioonis sm. V. M. Molotovi aruande kohta ÜK(b)P XVIII kongressil NSV Liidu rahvamajanduse arendamise kolmanda viisaastaku plaani kohta osutatakse kui tähtsamale ülesandele:

„Muuta *keemiatööstus* juhtivamaks tööstusharuks, mis täielikult rahuldaks rahvamajanduse ja riigikaitse vajadusi. Kolmas viisaastak on keemia viisaastak."

Valitsuse otsuste alusel areneb NSV Liidu keemiatööstus kiirendatud tempoga. Terve rea keemiatööstuse harude osas on NSV Liit jõudnud esimesele kohale Euroopas ja teisele kohale maailmas. Revolutsioonieelsel Venemaal oli keemiatööstus oma mõõdetelt tühiselt väike. Kolm NSV Liidu väävelhappevabrikut (Stalini-nimeline Konstantinovski, Nevski ja Voskressenski) andsid juba 1936. aastal kolm korda rohkem väävelhapet kui tsaari-Venemaa kogu keemiatööstus. NSV Liidus on loodud terve rida keemiatööstuse harusid, mida polnud tsaari-Venemaal olemaski: sünteetilise kautšuki tööstus, plastmasside tööstus, kaalisoolade, lämmastikutööstus jne.

Kõik see andis seltsimees J. V. Stalinile täieliku aluse ütelda

aruandes esimese viisaastaku tulemuste kohta: „Meil ei olnud tõelist ja kaasaegset keemiatööstust. Nüüd see meil on!"

1946. a. märtsis võttis NSV Liidu Ülemnõukogu sessioon vastu NSV Liidu rahvamajanduse taastamise ja arendamise viie aasta plaani seaduse 1946.—1950. a. kohta. Uus stalinlik viie aasta plaan on edasise sotsialistliku ülesehituse suureks programmiks meie maal.

Seaduses on öeldud: „NSV Liidu Ülemnõukogu määrab kindlaks, et NSV Liidu rahvamajanduse taastamise ja arendamise viie aasta plaani põhiülesanded 1946.—1950. aastaks seisavad selles, et taastada maa kannatada saanud rajoonid, taastada tööstuse ja põllumajanduse sõjaeelne tase ja ületada see tase märgataval määral."

Uue viisaastaku jooksul suureneb iga-aastane mineraalväetiste tootmine (1950. a. 5100 tuhat tonni), metallide tootmine (rauamaake 1950. a. 40 miljonit tonni, malmi 19,5 miljonit tonni, terast 25,4 miljonit tonni), kütuste tootmine (kivisütt 250 miljonit tonni, naftat 35,4 miljonit tonni, looduslikku gaasi 8,4 miljardit m^3, kivisõe- ja põlevkivigaasi 1,9 miljardit m^3).

§ 3. Keemia põhimeetodid. Keemia arengu varajasel astmel suutis inimene ühtesid või teisi nähtusi ainult vaadelda, neid registreerida ja kirjeldada. Kui kogunes küllaldasel määral kirjeldavat materjali, tehti katset üksikuid nähtusi klassifitseerida, ühendada neid rühmadeks ja kindlaks määrata seos üksikute rühmade vahel. Teaduse edasisel arenemisastmel püüti fakte seletada, leida ühe või teise nähtuse tekkimise sisemisi põhjusi. Juhul, kui katseandmeid on veel vähe selleks, et kindlalt võiks ütelda, milles seisab uuritava nähtuse tõeline põhjus, esitatakse teatud oletatav seletus.

Sellist teaduslikku oletust, mis püüab seletada antud nähtuse olemust, nimetatakse h ü p o t e e s i k s (kreekakeelsest sõnast „*hypotesis*" — oletus). Hüpotees ei pea mitte ainult seletama fakte, mille alusel ta oli esitatud, vaid ta peab õigustama ka rida järeldusi, mis temast võivad tuleneda. Järelduste kontrolliks teostavad teadlased katseid, mis peavad hüpoteesi kas õigustama või ümber lükkama. Nii on katse (eksperiment) keemia-alaste uurimiste lahutamatuks osaks. Selle tõttu liigitatakse keemia eksperimentaalsete teaduste hulka.

Eksperimendita ei saa keemia kui teadus areneda. Kui eksperimentide tulemused tõendavad hüpoteesi ennustusi, siis muutub hüpotees t e o o r i a k s. Väljatöötatud ja vastuvõetud teooria on keemikule juhtnööriks edasistel uurimistel. Nii on vaatlus, hüpo-

tees, eksperiment ja teooria nendeks põhivahenditeks, mida kasutab keemia tema ees seisvate ülesannete lahendamisel.

Keemia tundmaõppimist algame ka meie katsega ja vaatlusega. Esmajoones selgitame endile katselisel teel vahet keemiliste ja füüsiliste nähtuste vahel.

§ 4. Mehaaniline segu ja keemiline ühend. Väävli ja raua vabalt võetud hulkade hoolikal segamisel saab valmistada välimuselt täiesti ühtlase pulbri. Seejuures aga ei toimu võetud ainetel mingisugust keemilist muutust, mida on kerge tõestada selle segu lahutamise teel koosteosadeks lihtsate meetodite abil. Selleks segame saadud pulbri veega ja loksutame: väävel[1] kerkib veepinnale, raud vajub põhja. Samuti saame seda segu lahutada magneti abil, väävli lahustamisel mingis vedelikus (näiteks väävelsüsinikus) jne. Valmistatud segus ei kaotanud ei väävel ega raud oma omadusi. See on kahe aine m e h a a n i l i n e s e g u.

Kui aga pulbrit, mis kujutab enesest 4 kaaluosa väävli ja 7 kaaluosa raua mehaanilist segu, soojendada, siis toimub keemiline reaktsioon, mille puhul eraldub sellisel määral soojust, et kogu mass tuliseks muutub. Katse tulemusena ühinevad väävel ja raud k e e m i l i s e l t, kusjuures tekib uus aine — väävelraud. Selles, et see aine meie poolt kasutatud väävli ja raua suhtes on tõepoolest uus, veenavad meid järgmised andmed:

1) reaktsiooni tulemusena saadud produkti ei tõmba magnet külge; järelikult ei ole temas rauda kui metalli;

2) peenestatud aine segamisel veega ei toimu väävli ja raua eraldumist;

3) lahjendatud soolhappe toimel saadud produktisse eraldub eriline ebameeldivalt lõhnav gaas (väävelvesinik), mida ei teki soolhappe toimel väävlisse või rauasse eraldi.

Teostatud katse tulemusena lõpetasid väävel ja raud oma olemise kahe iseseisva ainena ja andsid koos uue aine — väävelraua. Sellist keemilist reaktsiooni nimetatakse ü h i n e m i s r e a k t s i o o n i k s. Seda reaktsiooni saab skemaatiliselt väljendada järgmiselt:

väävel + raud → väävelraud

Siin on väävel ja raud l ä h t e a i n e t e k s ja väävelraud — r e a k t s i o o n i p r o d u k t i k s.

---

[1] Väävli erikaal on 2. Peenike väävlipulber kerkib kirjeldatavas katses veepinnale, sest et ta vees raskesti märgub (vt. edaspidi „Floteerimine").

Võib valmistada väävli keemilisi ühendeid magneesiumiga, tsingiga, hõbedaga jne. Kõik saadavad ühendid erinevad oma omadustelt võetud lähteainetest.

Kirjeldatud katse alusel võime välja selgitada järgmised erinevused mehaanilise segu ja keemilise ühendi vahel.

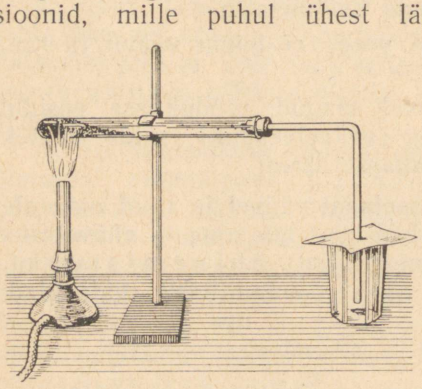
1) Segu valmistamiseks võib tema koosteosi (näiteks väävlit ja rauda) võtta mistahes kaalulises vahekorras. Selleks et teostada keemilist reaktsiooni nii, et ühte lähteainet ei jääks üle, tuleb lähteaineid võtta kindlas kaalulises vahekorras.

2) Segu moodustavate ainete omadused säilivad. See on võimalik selle tõttu, et segu koosteosad on segus keemiliselt muutumatul kujul. Keemilise reaktsiooni puhul aga lähteainete omadused muutuvad järsult, sest nende ühinemise tulemusena tekib uute omadustega uus aine.

3) Segu koosteosi saab kergesti üksteisest eraldada lihtsate mehaaniliste võtete abil (näiteks vees loksutamisega ja sellele järgneva seistalaskmisega). Keemilise ühendi koosteosi selliste meetoditega üksteisest eraldada ei ole võimalik.

4) Ainete segamisel üksteisega mingisugust soojuse eraldumist või neeldumist ei täheldata. Keemiliste reaktsioonide puhul aga esineb alati kas soojuse eraldumine või neeldumine. Kirjeldatud katses eralduv soojus põhjustas tekkiva väävelraua kuumenemist.

§ 5. Lagunemisreaktsioonid. Toimuvad ka keemilised reaktsioonid, mille puhul ühest lähteainest tekib kaks või mitu reaktsiooni saadust. Selliseid reaktsioone nimetatakse lagunemisreaktsioonideks. Niisuguse reaktsiooni näitena võib tuua aluselise vaskkarbonaadi lagundamise.



Joon. 1. Aluselise vaskkarbonaadi lagundamine.

Aluseline vaskkarbonaat on roheline pulber. Kui teda kuumutada katseklaasis (joon. 1), siis ta laguneb kolmeks aineks: katseklaasi põhja jääb must vaskoksüüd, korgi juurde koguneb vesi ja klaasi, kuhu on viidud gaasi ärajuhte toru, süsihappegaas. Seda gaasi on kerge kindlaks teha järgmiste tunnuste järgi: 1) põlev tikk kustub temas; 2) lubjavesi

läheb tema läbilaskmisel sogaseks [1]. Vaskkarbonaadi lagunemise reaktsiooni võib kujutada järgmise skeemi näol:

$$\text{aluseline vaskkarbonaat} \rightarrow \text{vaskoksüüd} + \text{vesi} + \text{süsihappegaas}$$

Siin on aluseline vaskkarbonaat lähteaineks, kuna reaktsiooni saadusteks on vaskoksüüd, vesi ja süsihappegaas.

Analoogiliselt kirjeldatule saab lagundada ka punast elavhõbeoksüüdi. Kuumutamisel see aine laguneb metalliliseks elavhõbedaks ja hapnikuks.

Hapnikku on lihtne kindlaks teha hõõguva tikuga: hapniku atmosfääri asetamisel hakkab tikk heleda leegiga põlema.

Punase elavhõbeoksüüdi lagunemist võib kujutada skeemi näol:

$$\text{punane elavhõbeoksüüd} \rightarrow \text{elavhõbe} + \text{hapnik}$$

§ 6. Asendusreaktsioon. Kui vasevitrioli lahusesse visata raualaaste ja lahust loksutada, siis need laastud kattuvad vasega ja lahuse sinine värvus kaob. Kui lahus filtrida ja selle järel ära aurutada, siis saame rohelised rauavitrioli kristallid. Niisiis on antud reaktsiooni puhul lähteaineteks vasevitriol ja raud, reaktsiooni saadusteks — vask ja rauavitriol. Seda reaktsiooni saab väljendada järgmise skeemina:

$$\text{vasevitriol} + \text{raud} \rightarrow \text{rauavitriol} + \text{vask}$$

Kui värvusetut elavhõbenitraadi lahust sisaldavasse katseklaasi visata vaselaaste, siis natukese aja järel eraldub elavhõbe ja lahus muutub siniseks, sest ta sisaldab juba vasknitraati (sinise värvusega ainet). Seda reaktsiooni saab kujutada järgmise skeemina:

$$\text{elavhõbenitraat} + \text{vask} \rightarrow \text{vasknitraat} + \text{elavhõbe}$$

Toodud reaktsioonide puhul oli kaks lähteainet ja kaks reaktsiooni saadust. Sellist reaktsiooni nimetatakse asendusreaktsiooniks.

Ühinemis-, lagunemis- ja asendusreaktsioonid on keemiliste reaktsioonide põhitüübid. Valdav enamik looduses ja tehnikas teostuvaid keemilisi reaktsioone kujutab enesest siiski mitmetüübiliste reaktsioonide kompleksi (kombinatsiooni).

§ 7. Keemiliste reaktsioonide tekkimise tingimused. Selleks et ainete vahel tekiks keemiline reaktsioon, on vähe nende lihtsast

[1] Lubjavee valmistamiseks võetakse tavalist kustutatud lupja, loksutatakse seda veega ja lastakse seista. Saadav selge lahus ongi lubjavesi.

omavahelisest kokkupuutumisest. Näiteks süsi võib pikka aega õhu käes seista keemiliselt muutumatuna. Keemilise reaktsiooni algamiseks peavad olema loodud vastavad tingimused. Tähtsamad neist tingimustest on alljärgnevad.

1) Soojendamine. Selleks et süsi, puit jne. põlema hakkaksid, on neid tarvis kuumutada teatava temperatuurini. Edasi jätkub põlemisreaktsioon iseenesest selle soojuse arvel, mis põlemisel eraldub. Väävli ja raua ühinemise reaktsiooni juures me kasutasime samuti soojendamist.

Soojendamine on tähtsam keemiliste reaktsioonide tekkimist ja kulgemist põhjustav tegur. Liigne temperatuuri tõstmine aga ei ole paljudel juhtudel lubatav, sest hulk aineid hakkab sel puhul lagunema. Vesiniku ja hapniku ühinemise teostamiseks (tekib vesi) on tarvis neid soojendada. Kui aga seda soojendamist teostatakse temperatuuril üle 1000°, siis laguneb tekkiv vesi osaliselt uuesti vesinikuks ja hapnikuks. Samuti ei ole kõrgel temperatuuril võimalik saada punast elavhõbeoksüüdi, bertolee soola jne. Teiselt poolt peatab küllalt tugev jahutamine ka selliseid reaktsioone, mis kulgevad energiliselt tavalisel temperatuuril. Niisiis,

keemilise reaktsiooni tekkimiseks on vajalik teatud soojendamisaste.

2) Elektrivoolu toime. Paljud keemilised reaktsioonid tekivad elektrivoolu toimel. Nii toimub elektrivoolu läbilaskmisel hapustatud veest vesiniku ja hapniku eraldumine; elektrivoolu läbilaskmisel sulatatud naatriumkloriidist (keedusoolast) toimub selle aine lagunemine metalliliseks naatriumiks ja gaasiliseks klooriks, jne.

3) Valguse toime. Paljud keemilised reaktsioonid toimuvad valguse mõjul. Nii näiteks toimub terve kompleks reaktsioone taime organismis (peamiselt taime lehtedes) ainult valguse mõjul. Edasi, broomhõbe laguneb valguse käes broomi ja metallilise hõbeda eraldumisega, millisele nähtusele on rajatud broomhõbeda kasutamine päevapildistuses jne.

4) Mehaanilised mõjustused. Mehaaniliste mõjustuste toime keemiliste reaktsioonide tekkimisele avaldub tervel real juhtudel. Paljud lõhkeained lagunevad löögi, hõõrumise, põrutuse jne. mõjul. Väga suure rõhu kasutamisel võib saavutada väävli ühinemist rauaga ja teiste metallidega isegi tavalisel temperatuuril jne.

§ 8. Liht- ja liitained. Punane elavhõbeoksüüd laguneb soojendamisel elavhõbedaks ja hapnikuks. Nagu selgub, ei ole elavhõbedat ja hapnikku võimalik tavaliste keemiliste meetoditega

veel lihtsamateks aineteks lahutada. Selliseid aineid, nagu elavhõbe ja hapnik, nimetatakse lihtaineteks. Lihtaineid ei ole võimalik muuta üksteiseks ja neid ei ole võimalik saada teiste lihtainete ühendamise teel [1]. Lihtainet seatina näiteks ei ole võimalik lahutada teisteks lihtaineteks, samuti ka teda valmistada teiste lihtainete ühendamise teel. Samuti ei ole seni õnnestunud muuta mõnda teist ainet seatinaks.

Väävelrauda valmistasime väävli ja raua ühendamise teel. Need mõlemad ained on lihtained. Väävelraud kuulub liitainete hulka. Kasutades teatud keemilisi meetodeid, on väävelrauda võimalik lahutada lihtaineteks väävliks ja rauaks. Liitainete hulka kuuluvad sellised ained, mida saadakse lihtainetest nende ühendamise teel ja mida on võimalik lagundada lihtaineteks.

Liitaineid võib saada mitte ainult lihtainete ühendamise teel. Kustutatud lubi näiteks valmistatakse kustutamata lubja ja vee ühendamise teel. Need ained on mõlemad liitained. Samuti liitainete lagundamisel ei saada mitte alati otse lihtaineid. Nii näiteks aluselise vaskkarbonaadi lagundamisel tekivad vaskoksüüd, süsihappegaas ja vesi. Kõik need ained on liitained.

Lihtainete arv on suhteliselt väike; neid tuntakse käesoleval ajal 200 ümber. Tuntud liitaineid aga on määratu palju (mitusada tuhat). Vesi, suhkur, lubi, keedusool, mitmesugused väetusained, taimekaitsevahendid jne. on kõik liitained. Tuntud liitainete arv kasvab aastast aastasse väga kiiresti.

Lihtained jagunevad kahte põhirühma: metallideks ja metalloidideks (metalloide nimetatakse sageli ka mittemetallideks). Metallidel on eriline läige („metalne"), nad on sepistatavad, venitatavad, head soojuse- ja elektrijuhid. Tahked metalloidid on enamikus rabedad, halvad soojuse- ja elektrijuhid ja ei oma metalset läiget. Teravat piiri aga metallide ja metalloidide vahele tõmmata ei saa (esinevad elemendid, millel on samaaegselt metallide ja metalloidide omadused). Metallide hulka kuuluvad hõbe, liitium, naatrium, kaalium, kaltsium, baarium, tsink, elavhõbe, magneesium, mangaan, vask, tina, kuld, plaatina, seatina, alumiinium, raud jt.

Metalloidide hulka kuuluvad vesinik, lämmastik, hapnik, kloor, fluor, broom, jood, väävel, fosfor, räni, süsinik jt.

[1] Käesoleval ajal on teaduslikult täiesti tõestatud ühe lihtaine teiseks muutmise võimalus. Selle teostamiseks vajalikud meetodid aga erinevad järsult keemias tavaliselt kasutatavatest meetoditest.

§ 9. Elemendi mõiste. Väävelraua valmistamisel metalliline raud nagu lõpetas oma olemise: saadud liitainel ei ole enam rida omadusi, mis iseloomustasid rauda (näiteks ei allu magneti mõjule). Väävelraua lagundamisel keemilisel teel on rauda võimalik uuesti välja eraldada. Saadud raual on sellele metallile iseloomulikud omadused (sepistatavus, venitatavus, magnetilised omadused jne.). See tõendab, et väävli ja raua ühinemise reaktsiooni juures viimane sugugi ei kadunud jäljetult; ta on liitaine koostises olemas erilises olukorras. Kõik öeldu on kehtiv ka teise koosteosa — väävli kohta. Soovides seda erinevust ära märkida, me ütleme, et enne katset olid väävel ja raud lihtained, pärast katset nad aga olid liitaine koostises *elementidena*. Niisiis mõistame *elementide* nimetuse all liitainete üksikuid koosteosi, mis on erilises olukorras.

On tarvis teravalt piiritleda mõisteid „lihtaine" ja „element". Ei saa rääkida, et liitaine koostises on lihtained. Oleks vale, kui me ütleme, et vee koostises on lihtained vesinik ja hapnik. Vesinik ja hapnik on lihtainetena gaasid. *Vesinikgaasi* ja *hapnikgaasi* vesi ei sisalda; ta sisaldab elemente vesinikku ja hapnikku.

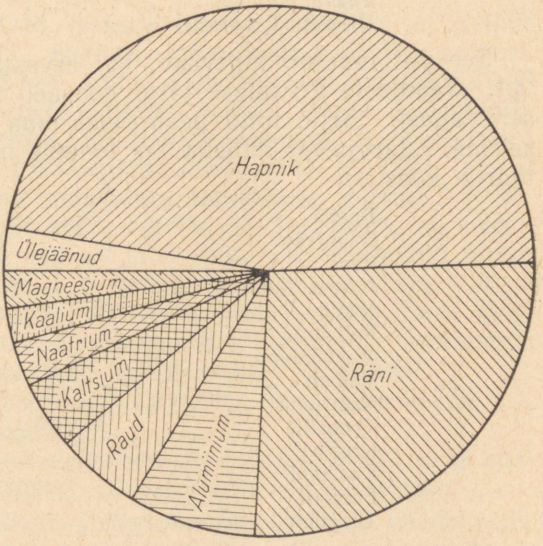
Eelmises paragrahvis märkisime, et lihtaineid ei ole võimalik veel lihtsamateks aineteks lagundada. Sellest võime järeldada, et lihtained koosnevad mingist *ühest* elemendist. Liitained koosnevad erinevatest elementidest. Nii näiteks koosneb punane elavhõbeoksüüd elementidest elavhõbedast ja hapnikust, vesi — elementidest vesinikust ja hapnikust. Liitainete lagundamisel toimub elementide eraldumine vastavate lihtainete näol.

Ei ole haruldased juhud, kus üks ja sama element moodustab mitu üksteisest erinevat lihtainet. Näiteks valge ja punane fosfor koosnevad ühest ja samast elemendist. Isegi sellised näilikult erinevad ained, nagu seda on teemant, grafiit ja süsi, koosnevad ühest ja samast elemendist — süsinikust. Keemilise elemendi omadust, moodustada mitu iseseisvalt eksisteerivat lihtainet, nimetatakse *allotroopiaks*. Teemant, grafiit ja süsi on järelikult elemendi süsiniku mitmesugused allotroopsed teisendid.

§ 10. Sünteesi- ja analüüsimeetod. Elementide levik. Tavaliselt ei ole võimalik ainult liitaine välimuse järgi küllalt põhjalikult otsustada, millistest elementidest ta koosneb. Selleks saab sageli kasutada lagunemisreaktsiooni tulemuste andmeid. Kui näiteks on teada, et punase elavhõbeoksüüdi lagundamisel tekib kaks lihtainet — elavhõbe ja hapnik, siis sellest võib järeldada, et liitaine elavhõbeoksüüd koosneb kahest elemendist — elavhõbe-

dast ja hapnikust. Kui mõnede liitainete koostis on enne teada, siis võib neid andmeid kasutada selleks, et ütelda, missugustest elementidest koosneb teine liitaine. Aluseline vaskkarbonaat laguneb soojendamisel vaskoksüüdiks, süsihappegaasiks ja veeks. Vaskoksüüd koosneb elementidest vasest ja hapnikust, süsihappegaas — süsinikust ja hapnikust, vesi — vesinikust ja hapnikust. Võrreldes neid andmeid võib järeldada, et liitaine vaskkarbonaat koosneb elementidest vasest, süsinikust ja hapnikust. Liitainete koostist uuritakse analüüsi abil. Teostada liitaine analüüsi tähendab lagundada teda elementaarse koostise määramiseks lihtsamateks aineteks.

Sageli võib liitaine koostise määramiseks kasutada ka ühinemisreaktsioone. Näiteks kui väävli ja raua ühinemisel tekkis ainult väävelraud ja mitte midagi muud, siis sellest võib järeldada, et nimetatud liitaine koostisse kuuluvad elemendid raud ja väävel. Sellist meetodit nimetatakse sünteesiks. Analüüsi- ja sünteesimeetod on oma olemuselt vastupidised. Liitainete koostise täpsemaks kindlaksmääramiseks kasutatakse samaaegselt mõlemat meetodit: sünteesimeetodiga kontrollitakse analüüsi tulemusi ja vastupidi. Vee lagundamisel näiteks tekivad vesinik- ja hapnikgaas (analüüsi andmed). Et lõplikult veenduda selles, kas vesi koosneb ainult vesinikust ja hapnikust, teostatakse vee sünteesi. Selleks sunnitakse vesinik ja hapnik omavahel ühinema ja veendutakse, kas selle reaktsiooni puhul tekkis vesi või mõni teine aine. Et antud juhul midagi peale vee ei tekkinud, siis loetakse vee koostis lõplikult kindlaksmääratuks. „Keemia, milles analüüs on peamiseks uurimise vor-



Joon. 2. Elementide suhteline sisaldus litosfääris, hüdrosfääris ja atmosfääris.

miks, ei ole midagi väärt ilma selle vastandvormita — sünteesita" (Engels, „Looduse dialektika").

Elemendid (kas lihtainete või keemiliste ühendite näol) ei ole looduses jaotatud kaugeltki ühtlaselt. Nagu selgub, koosnevad maakera koore uuritud osa (litosfäär — umbes 16 km sügavuseni), maakera vesikate (hüdrosfäär) ja õhkkate (atmosfäär) kokkuvõetuna 75% ulatuses kahest elemendist — hapnikust ja ränist (joon. 2). Maakera koore kogukaal (sisse arvatud ka hüdrosfäär ja atmosfäär) on ligikaudu $2 \cdot 10^{19}$ tonni. Üksikute elementide sisaldus temas on:

Hapnikku	49,13%
Räni	26,00 „
Alumiiniumi	7,45 „
Rauda	4,20 „
Kaltsiumi	3,25 „
Naatriumi	2,40 „
Kaaliumi	2,35 „
Magneesiumi	2,35 „
Vesinikku	0,94 „
Titaani	0,63 „
Süsinikku	0,35 „
Fosforit	0,13 „
Mangaani	0,10 „
Väävlit	0,10 „
Ülejäänud elemente	0,62 „

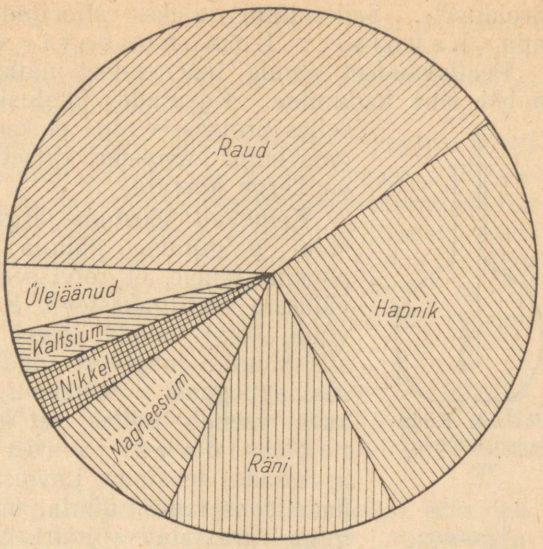
See pilt muutub tugevasti, kui arvestada kogu maakera koostist. Teadlaste arvamuse järgi koosneb maakera südamik peamiselt rauast. Selle tõttu peab raud oma koguselt esimesel kohal seisma. Järgnevas tabelis on toodud maakera arvatav elementaarne koostis:

Rauda	39,76%
Hapnikku	27,71 „
Räni	14,53 „
Magneesiumi	8,69 „
Niklit	3,16 „
Kaltsiumi	2,52 „
Alumiiniumi	1,79 „
Väävlit	0,64 „
Naatriumi	0,39 „
Koobaltit	0,23 „
Kroomi	0,20 „
Kaaliumi	0,14 „
Fosforit	0,11 „
Ülejäänud elemente	0,13 „

Need andmed (esimese kuue elemendi suhtes) on näitlikult esitatud joonisel 3.

Suhteliselt väikestes kogustes esinevaid elemente nimetatakse haruldasteks. Haruldaste elementide hulka kuuluvad liitium, rubiidium, tseesium, hafnium, raadium jt.

Süsinik, lämmastik, fosfor, kaalium, kaltsium, magneesium, väävel ja raud on taimede toitumise elemendid.



Joon. 3. Elementide suhteline sisaldus maakeras.

§ 11. Mateeria jäävuse seadus. Kas aine kaob või luuakse teda keemilistes reaktsioonides uuesti, see oli küsimus, mis keemikuid väga paljude aastate jooksul huvitas. Selleks et sellele küsimusele vastust leida, teostati tuhandeid katseid. Laboratoorse tehnika puudulikkuse tõttu noil aegadel (XVII—XVIII sajandil) ei suudetud sellele kindlat vastust leida. Selle probleemi lahendamine õnnestus prantsuse keemikul A. Lavoisier'l (loe: lavuasjee) (1740—1794) pärast seda, kui ta 1774. aastal võttis teadusliku uurimise vahendina tarvitusele kaalud. Kasutades kaalusid tõestas Lavoisier rea täpsete katsetega, et keemilistes reaktsioonides aine ei kao ja ei teki uuesti; toimub ainult tema muutumine. Näiteks 4 g väävli ja 7 g raua ühendamisel tekib just 11 g väävelrauda, aga mitte mingisugune teine hulk. 50 g aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel saadavad vaskoksüüd, vesi ja süsihappegaas kaaluvad kokku samuti 50 g, jne.

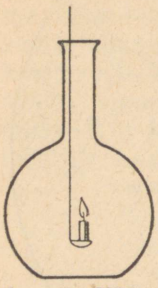
Oma katsete tulemusena jõudis Lavoisier järeldusele (1774. a.), mida võib väljendada järgmiselt:

kõikides keemilistes reaktsioonides võrdub lähteainete kaalude summa reaktsiooni saaduste kaalude summaga.

See seaduspärasus räägib sellest, et reageerivate ainete summaarne mass reaktsiooni jooksul ei muutu. M. V. Lomonossov tuli oma tööde tulemusena palju aastaid enne Lavoisier'd samale

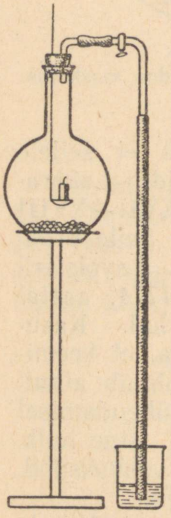
järeldusele. Selle tõttu tuleks eeltoodud seaduspärasust nimetada Lavoisier-Lomonossovi seaduseks.

Pealiskaudsel asjale lähenemisel näib, et põlemisel just toimubki aine kadumine. Kasutades kaalusid tõestas Lavoisier, et selles protsessis aine ei kao, vaid ainult muudab oma kuju. Lavoisier' katset küünla põlemise kohta on kerge korrata.



Joon. 4. Küünla põlemine kolvis.

Eelnevalt teostame järgmise katse. Suurde kuiva kolbi paigutame küünla (joon. 4). Seejuures paneme tähele, et kolvi seesmine seinapind kattub väikeste veetilgakestega. Kui kolvist küünal välja võtta, kolbi valada selget lubjavett ja loksutada, siis muutub lubjavesi sogaseks, mis on teatavasti süsihappegaasi olemasolu tunnuseks. Teostatud katse veenab selles, et küünla põlemisel tekkisid vesi ja süsihappegaas. Seda arvestades teostame Lavoisier' katse. Ühele kaalukausile asetame küünla, tema peale asetame võrguga varustatud silindri. Silindrisse asetame vett ja süsihappegaasi neelavaid aineid (kustutamata lubja ja sööbenaatriumi tükke). Tasakaalustame kaalud, mille järel paneme küünla põlema. Teatud aja pärast võime tähele panna, et kaalu kauss põleva küünlaga vajub alla. Teostatud katse veenab meid selles, et: 1) küünla aine ei kadunud põlemisel jäljetult ära, 2) ta ühendas põlemisel enesega veel mingisuguse teise aine, mille tõttu saadud produktide kaal muutus küünla esialgsest kaalust suuremaks.



Joon. 5. Õhu kulutamine põlemisel.

Kust on pärit see mingisugune teine aine, mis ühines küünla ainega? Silmanähtavalt ainult õhust. Seda on kerge tõestada lihtsa katsega. Selleks asetame need ained, mida me kasutasime põlemisproduktide (s. t. kustutamata lubja ja sööbenaatriumi) neelamiseks, suurde kolbi (joon. 5). Läbi korgi laseme traadi, mille alumise otsa külge on kinnitatud küünal ja painutatud klaastoru, millel on kummist vahelüli ja viimase kinnipigistamiseks näpits. Pigistame näpitsa kinni, süütame küünla ja laseme ta kolbi. Korgime kolvi hoolikalt. Teatud aja pärast küünal kustub. Küünla põlemise produktid (vesi ja süsihappegaas) neelatakse kolvis olevate ainete poolt. Anname kolvile aega jahtuda.

Asetame klaastoru välimise otsa veega täidetud klaasi ja avame näpitsa. Vesi tõuseb torus võrdlemisi kõrgele. See katse veenab meid selles, et küünla põlemise tõttu õhu maht kolvis väheneb ja osa sellest õhust kasutati põlemisel ära.

Landolt teostas kaheteistkümne aasta jooksul (1899—1910) sadu hoolikalt ettevalmistatud katseid Lavoisier-Lomonossovi seaduse kontrollimiseks. Ta asetas mitmesugused ained kinnijoodetud klaasballoonidesse ja jälgis, kas toimub kaalu muutumist reaktsiooni vältel. Aine kaalu ta arvestas suurima tol ajal võimaliku täpsusega (kuni 0,00001 g). Reageerivate ainete kaalu ta viis kuni 5 kilogrammini. Landolti katsetes tõestus tema töö täpsuse piirides Lavoisier-Lomonossovi seadus täiel määral.

Lavoisier-Lomonossovi seadusel on suur tööstuslik tähtsus. Ta võimaldab organiseerida tootmise täpset kontrolli. Teades lähteainete hulka on võimalik arvutada reaktsiooni produktide hulka.

Kõigi inimese teadmiste kogumiku alusel loodusest (füüsika, keemia, bioloogia, astronoomia, matemaatika jne.) on vaieldamatult tõestatud materiaalse maailma lõpmatus ja jäävus. Mateeria jäävuse seadust saab sõnastada järgmiselt:

mateeria on igavene; ta ei kao ega teki; ta ainult muutub.

§ 12. Energia jäävuse ja muundumise seadus. Kokkusurutud aur, tuul, dünamiit jne. võivad vastavates tingimustes tööd sooritada. Kui keha või kehade rühm (või, nagu räägitakse, kehade süsteem) on suuteline tööd sooritama, siis me ütleme, et nad omavad *energiat*. Järelikult omavad aur, tuul, dünamiit jne. energiat. Mida suurem on antud keha või kehade rühma energiatagavara, seda suuremat tööd ta suudab sooritada.

Lendav mürsk, liikuv õhk (tuul), langev vesi (kosk) jne. suudavad tööd sooritada just sellepärast, et nad liiguvad. Me ütleme, et nimetatud kehadel on liikumisenergia ehk *kineetiline energia*. Paisutatud vesi, mäestikujärv, ülesvinnatud raskus jne. ei sooríta mingisugust tööd. On küllaldane tõugata raskust, avada vesiväravad jne., et seisev keha alustaks liikumist ja oma liikumisega kindlustaks teatud töö sooritamist. Järelikult on paisutatud vees, mäestikujärves, ülesvinnatud raskuses jne. samuti teatud energiatagavara, see energia aga esineb peidetud kujul. Sellist energia olekut nimetatakse *potentsiaalseks energiaks*.

Soojus on üks energia vorme. Nii on soojuse arvel võimalik

saada tööd (näiteks kütuse põletamise teel aurukatelde kolletes). Soojusenergiat mõõdetakse kaloritega [1].

Keemiliste reaktsioonide kulgemisel toimub energia eraldumine või neeldumine. Energia eraldub seejuures enamikul juhtudest soojuse näol, sageli aga ka elektri, valguse jne. näol. See sunnib arvama, et ka enne keemilist reaktsiooni pidi lähteainetes olema teatud energiatagavara. Nii ühineb 1 kg söega põlemisel 2,75 kg hapnikku, kusjuures eraldub 8000 kcal soojust. Järelikult 3,75 kg süsihappegaasi, mis tekkis selle reaktsiooni tulemusena, sisaldab vähem energiat, ja nimelt 8000 kcal võrra, kui 1 kg sütt ja 2,75 kg hapnikku kokku.

Kivisöes, puidus, lõhkeainetes jne. peituv energia vabaneb keemilise reaktsiooni tõttu. Seepärast nimetatakse seda liiki energiat keemiliseks. Keemiline energia, mis sisaldub mitmesugustes ainetes, võib neis säilida määramatu pika aja jooksul. Nii näiteks kivisöes peituv keemiline energia on temas säilinud kuni tänapäevani miljonite aastate jooksul. Keemiline energia on järelikult potentsiaalne energia.

Väga paljude keemiliste reaktsioonide kulgemine on seotud soojuse neeldumisega. Selleks et näiteks lagundada 216 g elavhõbeoksüüdi elavhõbedaks ja hapnikuks, tuleb kulutada 21,5 kcal soojust (seejuures ei ole arvestatud soojuse lisakulutusi retordi soojendamiseks jne.).

Keemilisi reaktsioone, mille puhul soojust eraldub, nimetatakse eksotermilisteks (kreekakeelsetest sõnadest *„exo"* — välja, *„thermos"* — soojus); reaktsioone, mille puhul soojust neeldub, nimetatakse endotermilisteks (kreekakeelsetest sõnadest *„endon"* — sisse, *„thermos"* — soojus).

Eksotermiliste reaktsioonide hulka kuulub suur hulk mitmesuguseid reaktsioone, mis kulgevad põlemis-, hõõgumis-, käärimis-, hingamis- jne. protsesside puhul.

Mitmesugused keemilised protsessid, mis kulgevad taimedes nende kasvamise ajal ja mis põhjustavad mitmesuguste ainete talletumist taime kehas, kuuluvad endotermiliste reaktsioonide hulka. Päikese soojus- ja valgusenergia põhjustavad keemiliste reaktsioonide kulgemist taimedes ja muutuvad seejuures taime

[1] Tuletame meelde, et kaloriks nimetatakse soojushulka, mida on tarvis kulutada 1 g vee soojendamiseks 1° C võrra. See on väike kalor (grammkalor). Tuntakse veel suurt kalorit (kilogramm-kalor). See on soojushulk, mis kulub 1 kg vee soojendamiseks 1° C võrra. Suurt kalorit märgitakse lühendatult „kcal", väikest kalorit — „cal". 1 kcal = 1000 cal.

keha liitainete potentsiaalseks keemiliseks energiaks. Näiteks puidu põletamisel see energia eraldub uuesti.

Nagu eespool mainitud, tekib 1 kg söe põlemisel 3,75 kg süsihappegaasi, kusjuures eraldub 8000 kcal soojust. Selleks et saadud süsihappegaasi uuesti lagundada süsinikuks ja hapnikuks, on tarvis kulutada energiat, ja nimelt sama 8000 kcal.

216 g elavhõbeoksüüdi lagundamiseks elavhõbedaks ja hapnikuks tuleb kulutada 21,5 kcal soojust. Nimetatud hulga elavhõbeoksüüdi tekkimisel elavhõbedast ja hapnikust eraldub sama 21,5 kcal soojust. Niisiis, keemilistel reaktsioonidel energia ei kao ega teki.

Mitmesugused energia liigid võivad muutuda üksteiseks. Näiteks nafta põlemisel mootoris muutub soojusenergia mehaaniliseks energiaks. Seda energiat on võimalik muuta elektrienergiaks dünamomasinas. Elektrienergiat on võimalik elektrimootoris muuta jällegi mehaaniliseks energiaks ja soojenduselemendis — soojusenergiaks. Elektrilampides muutub elektrienergia valgusenergiaks jne.

Kindel hulk antud liiki energiat ei saa tekkida, ilma et ei kulutataks täpselt kindlat hulka teist liiki energiat, ja ei saa ka kaduda, ilma et ei tekiks ekvivalentne[1] hulk teist liiki energiat. Näiteks 1 kcal soojuse kulutamisel saadakse 427 kilogrammmeetrit mehaanilist energiat (teiste sõnadega, 1 kcal on ekvivalentne 427 kgm-ga). Samuti on 1 džaul (elektrienergia hulga ühik) ekvivalentne 0,24 cal-ga.

Määratu hulga kontrollitud faktide alusel on kindlaks määratud e n e r g i a j ä ä v u s e j a m u u n d u m i s e s e a d u s:

kõige mitmekesisemates protsessides energia ei kao ega teki; kindlat hulka ühte liiki energiat on võimalik muuta ainult täpselt kindlaks hulgaks teist liiki energiaks.

Selle seaduse määrasid peaaegu samaaegselt kindlaks Joule (1840) ja Mayer (1842). Oma lõpliku sõnastuse sai ta Helmholtz'ilt 1847. a.

Energia on mateeria liikumise mõõt. Energiat mateeriast eraldada on niisama võimatu, nagu näiteks on võimatu eraldada värvust vastavast esemest. Selle tõttu ei saa energia eksisteerida väljaspool mateeriat.

Aine jäävuse seadus ja energia jäävuse ja muundumise seadus on oma olemuselt lahutamatud. Nad peegeldavad materi-

[1] Samaväärne.

aalse maailma ainukest olemust: mateeria jäävust tema liikumises ja isearenemises.

Kaks käsitletud seadust on kogu loodusteaduse tähtsamaks aluseks.

Väärib tähelepanu fakt, et vene teadlane M. V. Lomonossov juba 1759. a. (s. t. palju aastaid enne Lavoisier'd) sõnastas mateeria ja energia jäävuse seaduse ja selgelt märkis ära nende ühtsuse. Ta andis järgmise sõnastuse:

„Kõik looduses toimuvad muutused on sellise iseloomuga, et kuipalju ühelt kehalt ära võetakse, niipalju antakse teisele juurde. Kui kusagil mateeria väheneb, siis teisel kohal teda samavõrra suureneb. See üldine loodusseadus laieneb ka liikumisele enesele: keha, mis paneb oma jõuga liikuma teise, kaotab eneselt niisama palju jõudu, kuipalju ta annab üle sellele kehale, mis saab temalt liikumise."

Mateeria ja energia mõiste on loodusteaduses põhilisteks mõisteteks. Neile mõistetele on teadlased alati väga suurt tähelepanu pööranud, seletades neid mitmeti. Ainuõige seletuse mateeria kohta andis V. I. Lenin, öeldes, et

> *mateeria on „objektiivne reaalsus, mis eksisteerib olenematult inimese teadvusest ja selle poolt peegeldatuna"* (Lenin, Teosed, XIII köide, lk. 214).

Engels omistas eriti suurt tähtsust energia jäävuse ekvivalentsete muunduste seadusele. Oma „Looduse dialektikas" ta kirjutab: „Nüüd oli tõestatud, et kõik looduses lõpmatult tegutsevad põhjused, mis senini kuidagi arusaamatult ja saladuslikult olelesid nn. jõudude nime all — mehaaniline jõud, soojus, kiirgumine (valgus ja kiirguv soojus), elekter, magnetism, ühinemise ja lagunemise keemiline jõud —, on ühe ja sama energia — liikumise — eri vormid. Me ei saa mitte ainult vihjata looduses alaliselt toimuvale ühe energiavormi muutumisele teiseks, vaid me saame seda teostada ka laboratooriumis ja tööstuses niiviisi, et teatud energiahulgale ühel kujul vastab alati kindel hulk energiat teisel kujul" (Engels, „Looduse dialektika").

§ 13. Keemiliste ühendite koostise püsivuse seadus. Sünteesi ja analüüsi abil saab määrata mitte ainult liitainete kvalitatiivset, vaid ka nende kvantitatiivset koostist (Lavoisier' seaduse alusel). Nii näiteks annavad 4 g väävlit ja 7 g rauda ühinedes 11 g väävelrauda. Selle sünteesi juures ei teki mingisuguseid teisi aineid ja ei jää ka ei väävli ega raua ülejääke. Nende andmete põhjal võib järeldada, et 11 g väävelrauda sisaldab 4 g elementi väävlit ja 7 g elementi rauda. Teiselt poolt näiteks 54 g punase

elavhõbeoksüüdi lagunemisel tekib lihtainete näol 50 g metallilist elavhõbedat ja 4 g gaasilist hapnikku, kusjuures mingisuguseid teisi aineid ei tekkinud. Sellest võib järeldada, et: 1) liitaine — punane elavhõbeoksüüd — koosneb elementidest elavhõbedast ja hapnikust (kvalitatiivne koostis), 2) igast 54 g punasest elavhõbeoksüüdist saab 50 g elavhõbedat ja 4 g hapnikku (kvantitatiivne koostis). See suhe ei muutu, kui me nende ainete hulki ei mõõda grammides, vaid mingisugustes teistes kaaluühikutes.

Antud keemiliselt puhta aine kvantitatiivne koostis on püsiv. Näiteks mistahes puhta vee proov (mis ei sisalda mingeid lisandeid), olgu ta valmistatud mistahes viisil (sünteesiga vesinikust ja hapnikust, jõe-, vihma- või merevee puhastamisel jne.) või olgu ta võetud mistahes allikast mistahes maal, koosneb analüüsimisel, mida teostab ükskõik missugune analüütik mistahes viisil, alati vesinikust ja hapnikust, kusjuures vesinikku on vees 11,11% ja hapnikku 88,89%. Samasugune koostise püsivus on ka punasel elavhõbeoksüüdil, väävelraual, süsihappegaasil jne. Paljude selliste katsete tulemusena saadud andmetel määras Proust kindlaks keemiliste ühendite koostise püsivuse seaduse:

antud liitaine omab, olenemata tema saamisviisist, püsiva kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostise, s. t. koosneb alati samadest keemilistest elementidest, mis on omavahel ühinenud rangelt kindlates kaalulistes suhetes.

Kooskõlas selle seadusega näiteks 7 g rauda ühineb mitte 3 või 5, vaid just 4 g väävliga. Kui reaktsiooni teostamiseks 7 g raua kohta võtta näiteks ainult 2,5 g väävlit, siis toimub keemiline reaktsioon ainult selle rauahulgaga, mis vastab 2,5 g väävlile. Seda rauahulka on võimalik arvutuse teel leida:

4 g väävlit — 7 g rauda
2,5 g „ — x g „

$$x = \frac{7 \cdot 2{,}5}{4} = 4{,}37 \text{ g.}$$

Ülejäänud rauahulk jääb keemiliselt muutumatuks.

§ 14. Keemiliselt puhta aine mõiste. Looduslikud kehad kujutavad enesest enamikus mitmesuguste ainete keerulisi segusid. Mõnede ainete ebaühtlus, nagu graniidil, mullal jne., on kergesti avastatav juba palja silmaga. Teistel saab seda avastada mikroskoobi abil (näiteks verel, piimal), samuti ka teiste meetoditega.

Ühtlase ehitusega on need ained, mille kõikidel osakestel on samad omadused, s. t. mis on omavahel sarnased. Täiesti üht-

lase ehitusega aine näitena võib tuua vett. Kuigi aine on ühtlase ehitusega, ei tarvitse ta seejuures veel olla täiesti puhas. Kui näiteks lahustada vees suhkrut, siis saadud lahus on täiesti ühtlane, koosneb aga kahest ainest: veest ja suhkrust.

Ained, mis ei sisalda mingisuguseid kõrvallisandeid, nimetatakse keemiliselt puhtaks aineks. Keemiliselt puhta aine tunnusmärgid on järgmised:

1) keemiliselt puhtal ainel on täiesti kindel kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis, mis ei olene selle aine valmistusviisist;

2) tal on täiesti kindlad füüsilised omadused: erikaal, sulamistemperatuur, keemistemperatuur jne.;

3) keemiliselt puhast ainet ei saa lihtsate füüsiliste võtetega (mitte kasutades keemilisi reaktsioone) lahutada kaheks või mitmeks keemiliselt puhtaks aineks.

Arvulisi suurusi, mis väljendavad antud keemiliselt puhta aine füüsilisi ja keemilisi omadusi, nimetatakse selle aine konstantideks (ladinakeelsest sõnast *„constans"* — püsiv). Selline nimetus põhineb järgmisel möödunud sajandi keskpaiku tõestatud faktil:

keemiliselt puhta aine kõik füüsilised ja keemilised omadused on püsivad.

Näiteks sisaldab tšiili salpeeter, kui ta on keemiliselt puhas, 27% elementi naatriumi, 16,5% elementi lämmastikku, 56,5% elementi hapnikku, tema erikaal on 2,25, sulamistemperatuur 308° C jne. Kõik toodud arvulised suurused on salpeetri konstandid. Täpselt samasugused konstandid on igal teisel tšiili salpeetri keemiliselt puhtal proovil, ükskõik missugusel viisil ta on valmistatud.

Absoluutselt puhast ainet, nagu selgub, ei ole võimalik valmistada. Kõige puhtam destilleeritud vesi sisaldab alati (kuigi väga väikesel hulgal) lahustunud lisandeid; kõige puhtamad soolad sisaldavad väga väikesel arvul lisandeid jne. Selle tõttu loetakse praktiliselt keemiliselt puhtateks aineid, mis sisaldavad ainult lisandite „jälgi" (nagu on kombeks ütelda), s. t. sellisel väikesel määral, et need lisandid ei oma mingisugust praktilist tähtsust ja märgatavalt ei mõjusta antud keemiliselt puhta aine konstantide arvulisi suurusi. Edaspidisel ainete omaduste kirjeldamisel me käsitleme keemiliselt puhtaid aineid.

Laboratoorsed tööd.

1. töö. Mehaaniline segu ja keemiline ühend.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Peen viilipuru, väävelõis, lahjendatud soolhape.

b) Nõud ja seadised:

2 keeduklaasi, mõned katseklaasid alusel, magnet, uhmer, klaaspulk, rauast kolmjalg, plekitükk, sarvlusikas, kaalud vihtidega, luup, 2 portselankaussi, piirituslamp või gaasipõleti.

Töö teostamise kord:

a) Väävli ja raua omadustega tutvumine.

Väävli ja raua omadustega tutvumiseks võetakse neist väikesed hulgad ja teostatakse järgmised katsed, kirjutades tulemused oma laboratooriumi-tööraamatusse:

1. Proovida magneti mõju väävlile ja rauale.
2. Viia klaaspulga otsaga veidi väävlit põleti leeki. Kas väävel põleb?
3. Erinevates klaasides olevasse vette puistata noaotsatäis väävlit ja viilipuru. Kas väävel vajub põhja?

Teostatud katsete põhjal anda lihtainete väävli ja raua lühike iseloomustus.

b) Väävli ja raua segu valmistamine ja selle proovimine.

Tuleb võtta mistahes väikesed hulgad väävli- ja rauapulbrit ja segada neid hoolikalt välimuselt täiesti ühtlase pulbri saamiseni. Meeles pidada segu värvust. Selleks et teada saada, kas valmistatud pulber on uus aine (väävli ja raua suhtes), teostada järgmised katsed:

1. Noaotsatäis segu puistata katseklaasi, valada vett peale ja loksutada. Kas sel viisil on võimalik lahutada väävlit rauast?
2. Teisele noaotsatäiele segule lähendada magnet. Magneti külge jäänud pulbrit veidi raputada. Missugune pulber jääb peamiselt paberile ja ei tõmbu magneti külge?
3. Võtta veidi väävlit, mis ühel kirjeldatud viisil on rauast eraldatud, ja proovida, kas ta veel põleb.
4. Osa segu vaadelda tähelepanelikult luubiga. Kas luubiga saab näha üksikuid väävli ja raua osakesi?

Teostatud katsete tulemusena otsustada, kas on väävli- ja rauapulbri lihtsa segamise teel saadud uus aine.

c) Väävelraua saamine.

Kaaluda 4 g väävlit ja 7 g rauapuru. Mõlemad ained kokku segada, kuni tekib välimuselt ühtlane mass. Saadud segu valada plekitükile hunnikusse ja asetada plekk kolmjalale. Tulel tugevasti soojendada klaaspulga otsa ja puudutada sellega hunniku serva. Kirjeldada täheldatavat protsessi. Saadud kokkusulanud mass klaaspulga küljest ära lüüa (pärast jahtumist). Et veenduda, kas oleme nüüd saanud uue aine, tuleb kontrollida, kas on saadud massis väävlit või rauda. Selleks teostada samad katsed, mida kasutasime puhta väävli ja raua omaduste määramiseks, eriti aga:

1. Proovida, kas magnet tõmbab seda massi külge.
2. Peenestada osa saadud massi uhmris ja proovida väävli eraldumist vees loksutamisega. Kas väävel eraldub?
3. Vaadelda pulbrit luubiga. Kas saab täheldada erinevust väävli ja raua segu ning käesolevas katses saadud massi vahel?
4. Kahte portselankaussi asetada: ühte — veidi väävli ja raua segu, teise — tükike saadud massi. Mõlemasse kaussi valada veidi lahjendatud soolhapet ja ettevaatlikult nuusutada. Kas on erinevusi kausside sisu lõhnas?

Märkus. Mädamuna lõhnaga gaas, mis tekib soolhappe toimel väävelrauasse, kannab väävelvesiniku nime. Ta koosneb elementidest väävlist ja vesinikust. Väävelvesiniku tekkimise reaktsiooni saab väljendada järgmise skeemiga:

$$\begin{matrix} \text{väävelraud} & + & \text{soolhape} & \rightarrow & \text{väävelvesinik} & + & \text{raudkloriid} \\ \begin{bmatrix}\text{raud}\\ \text{väävel}\end{bmatrix} & & \begin{bmatrix}\text{vesinik}\\ \text{kloor}\end{bmatrix} & & \begin{bmatrix}\text{vesinik}\\ \text{väävel}\end{bmatrix} & & \begin{bmatrix}\text{raud}\\ \text{kloor}\end{bmatrix} \end{matrix}$$

Kandilistes sulgudes on märgitud, missugustest elementidest koosneb iga reaktsioonist osavõttev liitaine.

Teostatud katsete alusel teha järeldus selle kohta, kas säilisid väävli ja raua omadused nende ainete segu soojendamise järel. Mis tekkis katse tulemusena: kas mehaaniline segu või keemiline ühend? Missuguses olukorras asuvad nüüd raud ja väävel: kas lihtainetena või elementidena? Kuidas nimetatakse saadud ühendit? Missugune on väävelraua keemiline koostis? Kirjutada väävlist ja rauast väävelraua tekkimise skeem.

Märkus. Et rauapuru kleepub tugevasti magneti külge, siis on soovitav magnet enne katset katta paberilehega ja lasta teda mõjuda läbi paberi.

2. töö. Lagunemisreaktsioon.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Aluseline vaskkarbonaat, lubjavesi, tikud.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaas gaasitoruga, keeduklaas koos teda katva papitükiga, millesse on tehtud auk gaasitoru läbiviimiseks, statiiv klambriga, piirituslamp või gaasipõleti.

Töö teostamise kord:

1. Koostada seadis, nagu on näidatud joonisel 1.
2. Proovida, kas seadis „peab", s. t. kas kork koos gaasitoruga suleb küllalt tihedalt katseklaasi.
3. Võtta katseklaas statiivilt, asetada temasse veerand aluselise vaskkarbonaadi pulbrist, sulgeda katseklaas korgiga ja kinnitada uuesti statiivile peaaegu horisontaalsesse asendisse (nii, et korgiga varustatud katseklaasi ots oleks ca 0,5 cm vastasotsast madalamal).
4. Kerge koputamisega saavutada seda, et vaskkarbonaat asetuks võimalikult õhukese kihina katseklaasi seintele.
5. Gaasitoru otsa alla asetada klaas, mis on kaetud papitükiga.
6. Joonestada kogu seadis laboratooriumi-tööraamatusse ja märkida sinna ka vaskkarbonaadi värvus.

7. Soojendada aeglaselt vaskkarbonaati, hoides põletit käes ja vedades leegiga piki katseklaasi, kuni see on muutunud soojaks. Selle järel soojendada tugevamalt ainult neid kohti, mis on kaetud vaskkarbonaadiga (soojendamist tuleb alustada korgipoolsest kihi otsast).

8. Kui kogu vaskkarbonaat on muutunud mustaks, lõpetada soojendamine. Proovida gaasi põleva tikuga. Kas tikk jätkab põlemist? Valada klaasi natuke lubjavett ja loksutada. Missuguse gaasi olemasolule vihjavad teostatud katsed (põleva tikuga ja lubjaveega)?

9. Pöörata tähelepanu vedelikule, mis kogunes katseklaasi korgi juurde. Mis vedelik see on?

10. Mida kujutab enesest katseklaasi jäänud must aine?

Teostatud töö tulemusena anda lagunemisreaktsiooni lühike iseloomustus ja skemaatiliselt kujutada aluselise vaskkarbonaadi lagunemise reaktsiooni.

3. töö. Asendusreaktsioon.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Raua- ja vasepuru, vasevitrioli ja elavhõbenitraadi lahused, raudnael.

b) Nõud ja seadised:

Klaas, kaks portselankaussi, filtrimisseadis, mõned katseklaasid alusel, põleti, kolmjalg võrguga.

Töö teostamise kord:

a) Vase väljatõrjumine rauaga.

1. Katseklaasi valada veidi vasevitrioli lahust ja sellesse lasta smirgelpaberiga puhastatud raudnael. Natukese aja pärast nael välja võtta. Millega on nael kattunud?

2. Valada katseklaasi poolest saadik vasevitrioli, puistata sellesse rauapuru, katta katseklaas sõrmega ja tugevasti loksutada. Mis toimub lahusega? Kas säilis tema sinine värvus? Kas rauapuru värvus jäi endiseks? Missuguse ainega rauapuru kattus?

3. Filtrida lahus katseklaasist portselankaussi. Missuguse aine lahus see on?

4. Kirjutada teostatud reaktsiooni skeem.

b) Elavhõbeda väljatõrjumine vasega.

1. Valada katseklaasi veidi elavhõbenitraati ja puistata sinna veidi vasepuru. Mis toimub katseklaasis?

2. Kirjutada teostatud reaktsiooni skeem.

Küsimusi.

1. Millega tegeleb keemia; milles seisavad tema põhiülesanded?
2. Missuguse tähtsusega on rahvamajanduse kemiseerimine NSV Liidus?
3. Kas võib lihtaine olla mitteühtlane?
4. Sõnastada aine jäävuse seadus ja Lavoisier-Lomonossovi seadus.
5. Milles seisab sünteesi- ja analüüsimeetodi olemus?
6. Keedusoola koostises on 23 g elementi naatriumi ja 35,5 g elementi kloori. Arvutada keedusoola koostis protsentides.
7. Sõnastada koostise püsivuse seadus.
8. Sõnastada energia jäävuse seadus.
9. Missuguseid reaktsioone nimetatakse eksotermilisteks ja missuguseid endotermilisteks? Tuua mõlemate kohta näiteid.
10. Missugustes ühikutes tavaliselt väljendatakse energia hulka, mis eraldub või neeldub ühe või teise keemilise reaktsiooni puhul?

II peatükk.

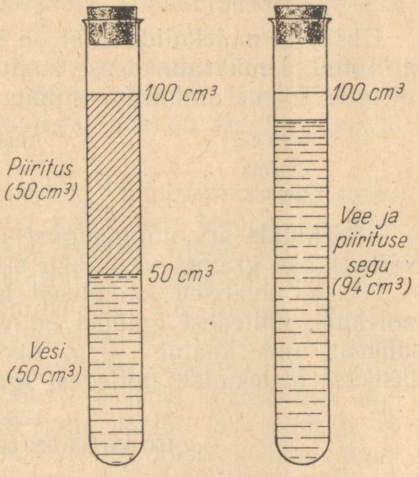
Atomistlik-molekulaarne teooria.

§ 1. Mateeria diskreetsus ja pidevus. Real juhtudel on ainel pidevuse omadused. Vedelikke ja gaase näiteks saab hoida klaasnõus. Klaas on sel juhul pidevaks, katkematuks aineks, mis takistab ka pisemate vedeliku- või gaasiosakeste läbiminekut nõu seinast. Rida füüsikas tundmaõpitavaid omadusi ja nähtusi lubab vaadelda vett kui midagi pidevat, mis täielikult täidab ruumi (näiteks hüdrostaatikas ja hüdrodünaamikas vaadeldavad nähtused). Samuti vaadeldakse füüsikas mehaanika elementaarsel käsitlemisel tahkeid kehi pidevatena. Niisiis real juhtudel vaadeldakse ainet pideva, katkestamatult ruumi täitva kehana.

Esineb aga hulk fakte füüsikast ja keemiast, mis sunnivad tunnistama, et antud aine tegelikult ei täida ruumi pidevalt. Selliste faktide hulka kuuluvad: tahkete, vedelate ja eriti gaasiliste kehade kokkusurutavus, kehade soojuspaisumine, kehade üleminek ühest olekust teise jne. Aine ehituse katkelisusest räägib eriti lahustumisnähtus. Tõepoolest, kui lahustada näiteks vees tükk suhkrut, siis me näeme, et suhkru aine nagu kadus ära: suhkru lahus on niisama läbipaistev nagu vesigi. Ükskõik, missuguse osa lahusest me ka ei võtaks, alati selgub, et ta sisaldab suhkrut. See näitab, et lahustumisel suhkur lagunes üksikuteks nii pisikesteks osadeks, et nad muutusid nähtamatuks, kusjuures need osakesed jagunesid ühtlaselt kogu lahuses. Kuidas võisid suhkruosakesed vees selliselt paigutuda? Nähtavasti nad paigutusid mingisugustesse veeosakeste-vahelistesse vahedesse. Järelikult ei ole lahustumisnähtus kooskõlas kujutlusega vee pidevusest. Väljendatud mõtte tõestuseks on veel järgmine fakt: kui segada 50 cm^3 vett ja 50 cm^3 piiritust, siis ei saa me mitte 100 cm^3 segu, nagu võiks oodata, vaid 94 cm^3 (joon. 6).

Missugusteks osakesteks lagunes suhkur lahustumisel? Kui

suured on need osakesed? Et saada kujutlust nende suurusest, toome järgmised andmed. Juba 0,01 g kaaliumpermanganaadi lahustamisel ühes liitris vees tekib lahusel märgatav roosa värvus. Sellise lahuse 1 cm^3-s sisaldub 0,00001 g nimetatud ainet. Iga cm^3 sisaldab umbes 30 tilka. Iga lahusetilk sisaldab järelikult 0,0000003 g kaaliumpermanganaati. Klaasile on võimalik sadestada läike tõttu märgatav kullakiht, mille paksus on 0,000000005 cm, jne. Nagu nähtub, on suhkruosakeste mõõdeteks lahustumisel miljondikud sentimeetrist.



Joon. 6. Piirituse ja vee segunemine.

Peale loetletute tõestab vaieldamatult terve rida teisi fakte aine atomistlik-molekulaarse ehituse materialistliku teooria õigsust. Vastavalt sellele teooriale ei täida aine ruumi pidevalt, vaid ta koosneb üksikutest materiaalsetest osakestest, mida nimetatakse molekulideks (ladinakeelsest sõnast *„molecula"*, mis tähendab väga väikest massi). Molekuli all mõistame vähimat antud aine hulka, mis võib eksisteerida iseseisvalt. Näiteks suhkru peenestamisel saadakse järjest väiksemate mõõdetega terakesed. Iga terake, kui väike ta ka ei oleks, on ikkagi suhkur, aga mitte mingisugune muu aine. Sellise mehaanilise peenestamise piiriks oleks (kui seda oleks võimalik tehniliselt teostada) suhkru molekul. Suhkru molekuli edasisel peenestamisel saaksime juba nende elementide vähimad osad, millest suhkur koosneb, ja nimelt: süsiniku-, vesiniku- ja hapnikuosakesed.

Ühe ja sama keemiliselt ühtlase aine molekulid on omavahel sarnased, kuid erinevad teiste ainete molekulidest.

Molekulid on mõõdetelt väga väikesed. Otseselt ei ole neid võimalik näha ka kõige täiuslikumate mikroskoopide abil. Molekuli läbimõõt (kui tema kuju võtta leppeliselt kerana) väljendub sentimeetri sajamiljondiku osadena. Selliste suuruste märkimiseks on kasutamisel eri mõõtühik — ongström (tähistamine Å). Ongström võrdub ühe sajamiljondiku sentimeetriga (10^{-8} cm).

Toome andmed vesiniku, lämmastiku ja hapniku molekuli läbimõõdu kohta:

Ained	Molekuli läbimõõt sentimeetrites	Molekuli läbimõõt ongströmides
Vesinik	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	2,1
Lämmastik	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	2,5
Hapnik	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	2,7

Üksikute molekulide kaal on samuti väga väike. Nende kaalu on võimatu määrata otsese kaalumisega. Neid arvutatakse kaudsel teel. Toome andmed vesiniku ja hapniku molekuli kaalu kohta:

Ained	Aine ühe molekuli kaal grammides
Vesinik	$33 \cdot 10^{-25}$
Hapnik	$528 \cdot 10^{-25}$

Molekulide arv mingisuguse aine ühes grammis on väga suur. Näiteks üks gramm vesinikku sisaldab $3 \cdot 10^{23}$ üksikut molekuli.

Ainete tavalised kaalulised hulgad sisaldavad määratut arvu molekule, milledest igaühel on väga väike kaal. Nii näiteks tükk suhkrut, mis kaalub 10 g, koosneb 18 000 000 000 000 000 000 000 üksikust molekulist, milledest igaüks kaalub umbes

$$\frac{56}{100\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000}\ \text{g}$$

Mitmesuguste ainete molekulid koosnevad veel väiksematest osakestest — aatomitest.

Aatom kujutab enesest vähimat elemendi hulka, mis on vastava aine molekuli koostises. Samal ajal on, nagu eespool märgitud, vähimaks iseseisvalt eksisteeriva aine (liht- või liitaine) hulgaks molekul. Näiteks vee vähimaks osakeseks on vee molekul (vee aatomeid ei eksisteeri), gaasilise vesiniku (s. t. lihtaine) vähimaks osakeseks on vesiniku molekul. Vähimaks elemendi vesiniku osakeseks aga on vesiniku aatom. Suhkru molekuli koostises on elementide süsiniku, vesiniku ja hapniku mitu aatomit (kuid mitte molekuli).

Kaua aega arvati, et aatom on absoluutselt jagamatu. Praegu aga on aatomi ehituse keerulisus täiesti tõestatud. Nagu selgub, koosnevad aatomid veel väiksemaist materiaalsetest osakestest — elektronidest, prootonitest jne. Seni ei ole teadus veel andnud pilti elektroni ja prootoni ehitusest. On aga küllaldaselt põhjusi arvata, et ka need materiaalsed osakesed omavad keerulist ehitust.

„Elektron on samuti ammutamatu nagu aatom," ütleb V. I. Lenin („Materialism ja empiriokrititsism").

Eespool käsitletu veenab meid selles, et aine on katkeline, nagu teraline ehitus, kusjuures see teralisus ilmneb mateeria kõikidel peenestusastmetel: maailmaruum koosneb üksikutest taevakehadest (Maa, Päike, planeedid jne.); taevakehad koosnevad üksikutest kehadest, mis omakorda koosnevad molekulidest; molekulid koosnevad aatomitest, aatomid — elektronidest, prootonitest jne. Sellist aine ehituse iseärasust nimetatakse mateeria teralisuseks (diskreetsuseks).

Niisiis, mateeria on katkeline ja pidev samaaegselt. Molekulid ja aatomid on mateeria terakesed. Selle tõttu me tegeleme keemias peamiselt ainete nende omadustega, mis on tingitud nende teralisusest (diskreetsusest).

§ 2. Molekulaar-kineetiline teooria. Atomistlik-molekulaarse teooria edasiseks arenemisjärguks on kineetiline teooria. Vastavalt sellele teooriale on aine osakesed alalises liikumises. Selles veenab meid terve rida fakte. Selliste faktide hulka kuuluvad näiteks lillede ja parfüümi lõhnade levimine jne. Kui tiiglisse valada veidi broomi ja katta ta suure klaaskupliga, siis vähese aja järel täidavad broomi aurud kogu ruumi kupli all, segunedes seejuures õhuga. Broomi aur on 5,5 korda õhust raskem. Vaatamata sellele tõuseb ta üles ja levib tiiglist igale poole. See tõestab, et broomi molekulid on alalises liikumises. Ühe gaasi levimist teise gaasi keskkonnas, mis on tingitud tema molekulide liikumisest, nimetatakse difusiooniks (ladinakeelsest sõnast *„diffusio"*, mis tähendab aeglast segunemist).

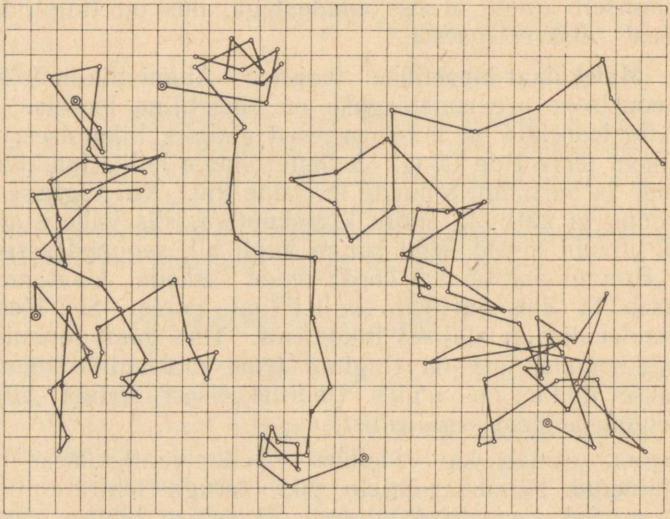
Difusioon esineb ka vedelikes. Selle vaatlemiseks valame veega täidetud silindri põhjale pika toruga lehtri abil näiteks kontsentreeritud vasevitrioli-lahust. Et sellise lahuse erikaal on suurem kui 1 (erikaalult veest raskem), siis ta jääb silindri põhjale. Aja jooksul märkame, et vasevitriol levib järjest kõrgemale, mida saab jälgida vasevitriolile iseloomuliku sinise värvuse levimise kaudu. Vaatamata sellele et silinder on täiesti liikumatu ja vedelikke temas mehaaniliselt ei segata, jaguneb vasevitriol teatud aja jooksul kogu vee massis ühtlaselt. See saab toimuda ainult selle tõttu, et vasevitrioli osakesed on liikuvad.

Eriti veenva vedeliku molekulide liikumise tõestuse annab nähtus, mille avastas 1828. a. botaanik Brown. See nähtus seisab selles, et vedelikus hõljuvad mikroskoopilised osakesed on alalises korratus liikumises. Tahke osake (näiteks vees olev tolmuterake), liikudes ühes teatud suunas, muudab järsku oma suunda, liigub teatud aja uues suunas, muudab seda jälle ja nii edasi lõpmatu-

seni. Joonisel 7 on kujutatud üksikute osakeste liikumised võrdsete ajavahemikkude jooksul. Seda nähtust nimetatakse „B r o w n i l i i k u m i s e k s".

„Browni liikumist" ei katkesta ei jahutamine ega soojendamine (need ainult vastavalt aeglustavad või kiirendavad teda) jne.

Varemalt arvati „Browni liikumise" põhjustajaks kas elektrilisi jõude või ebaühtlase soojenemise tõttu vedelikus tekkinud



Joon. 7. „Browni liikumine".

voolusid. Praegu on tõestatud nende seletuste põhjendamatus. On kindlaks tehtud, et „Browni liikumine" on tingitud just vedeliku molekulide liikumisest. Vees hõljuva tahke osakese (näiteks tolmuterakese) keerukad liikumised on seletatavad vee molekulide ebaühtlaste löökidega selle osakese pihta mitmest küljest.

Molekulide liikumine esineb ka tahkes kehas. Sellele vihjavad tahkete ainete aurumise (näiteks jää aurumine külma käes) nähtused, paljude tahkete ainete lõhnamine (näiteks kamper, mentool, tümool jne.). Metalli molekulide difusioonivõimet saab tõestada järgmise katsega: kui valmistada varb, mille üks ots koosneb

puhtast seatinast ja teine ots seatina ja kulla sulamist, siis mõne aasta pärast leidub kulda kogu varva ulatuses (R. Ostini katse).

Kõik toodud andmed tõestavad vaieldamatult fakti, et molekulid on tahketes, vedelates ja gaasilistes ainetes katkestamatus liikumises.

Molekulide liikumise kiirus oleneb põhiliselt aine iseloomust, tema olekust (tahke, vedel või gaasiline) ja temperatuurist.

Tahke keha molekulid teostavad võnkeliikumist, igaüks oma keskse asendi ümber. Soojendamisel molekulide võnkeamplituudid suurenevad järjest rohkem ja rohkem, mille tõttu võnkumise tsenter kaob ja molekulid nagu rebitakse oma kohalt ära. Nende liikumine muutub ebakorrapäraseks (aine sulab) või molekulid lendavad kehast hoopis välja välisruumi (tahke aine sublimeerumine).

Vedelates kehades paigutuvad molekulid vibreerides mitmetes suundades ümber. Üksikute molekulide vastastikuste kokkupõrgete puhul nad võivad saada nii suuri kiirusi, et on suutelised ületama molekulaarseid kohesioonijõude. Sellised molekulid lendavad vedelikupealsesse ruumi (vedeliku aurumine). Mida kõrgem on temperatuur, seda suurem on molekulide liikumise kiirus ja seda rohkem neid lendab vedelikust välja (vedeliku aurumine kiireneb temperatuuri tõusuga). Vedeliku keemistemperatuuril muutub nimetatud protsess eriti intensiivseks.

Gaasiliste ainete molekulid teostavad ebakorrapärast liikumist — nad liiguvad igas suunas. Kohesioonijõud on seejuures väga väikesed. Selle tõttu gaas, nii vähe kui teda ka ei oleks, täidab täielikult seda nõu, milles ta asub.

Sama aine molekulid ühel ja samal temperatuuril ei liigu ühesuguse kiirusega. Seepärast, rääkides molekulide liikumise kiirusest, me mõistame selle all teatud keskmist kiirust. Näitena toome järgmised andmed:

Gaasid	Gaasi molekuli liikumise keskmine kiirus normaalolukorras (m/sek.)
Vesinik	1692
Hapnik	425,1
Süsihappegaas	362,5

Gaasi molekulide liikumise erinevad kiirused on tingitud nende massi erinevusest; mida suurem on molekuli mass, seda väiksem on gaasi molekuli liikumise kiirus (nimetatud gaaside hulgas on vesiniku molekuli mass kõige väiksem ja süsihappegaasi molekuli mass kõige suurem).

Nagu eespool mainitud, on molekulide arv mahuühikus väga suur. Molekulide liikumise suur kiirus ja ebakorrapärasus põhjustavad määratu arvu kokkupõrkeid üksikute molekulide vahel, nagu see nähtub järgnevatest andmetest mõnede gaaside kohta normaalsetes füüsilistes tingimustes:

Gaasid	Molekulide kokkupõrgete arv sekundis
Vesinik	15 500 000 000
Hapnik	6 570 000 000
Kloor	9 960 000 000

Iga kokkupõrke puhul molekuli liikumise suund muutub. Seetõttu õhku väljalastud gaasi pilv ei lenda momentaanselt igale poole laiali (nagu seda võiks oodata molekulide liikumise suurte kiiruste tõttu), vaid ta levib aeglaselt (difusiooni teel).

Gaasi poolt anuma seinale avaldatav rõhk on tingitud selle gaasi molekulide löökidest anuma seinale. Kui võtta teatav gaasi ruumala ja see kaks korda kokku suruda, siis peab sama molekulide arv mahtuma kaks korda väiksemasse ruumalasse. Molekulide löökide arv anuma seinale ajaühiku jooksul sageneb samuti vastavalt kaks korda, mille tõttu selle gaasi poolt avaldatav rõhk kahekordistub (Boyle-Mariotte'i seadus).

Temperatuuri tõusuga suureneb ka molekulide liikumise keskmine kiirus, näiteks:

Gaasid	Molekulide liikumise keskmine kiirus (m/sek.)		
	—100°	0°	100°
Kloor	227	285	334
Hapnik	338	425	497
Vesinik	1354	1692	1987

Vesiniku osakeste kiirus Päikesel valitseva temperatuuri juures (umbes 6000°) on 8000 m/sek., temperatuuril 20 000° — umbes 16 000 m/sek. Võrdluseks märgime, et püssikuuli kiirus on umbes 800 m/sek. ja rongi kiirus 20 m/sek.

Eespool oli juttu üksikute molekulide liikumisest. Peale selle liiguvad ka aatomid molekulis eneses. Esineb liikumine ka aatomi sisemuses.

Molekulide liikumise kiiruse suurenemine, nagu eespool öeldud, on tahkete kehade vedelaks ja gaasiliseks muutumise, soojendamisel kehade ruumala suurenemise ja rea teiste füüsiliste nähtuste põhjustajaks.

§ 3. **Molekulid ja aatomid.** Kõikide ainete molekulid koosnevad teatud hulgast tervikaatomitest. Nagu eespool märgitud, nimetatakse aatomiks vähimat elemendi hulka, mida sisaldavad mitmesuguste ainete molekulid, mille koosteosaks on see element. Ühe ja sama elemendi aatomid on praktiliselt ühesugused. Aatomite mõõted ja kaal on väga väikesed. Näiteks vesiniku aatomi kaal on 0,000000000000000000000000166 g = $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g ja hapniku aatomi kaal $264 \cdot 10^{-25}$ g. Kui vesiniku aatomit leppeliselt kujutleda kerana, siis selle läbimõõt on 1 ongström (10^{-8} cm).

Mitmesuguste ainete molekulide koostisse kuuluvate üksikute elementide aatomite arv on erisugune. On molekule, mis koosnevad ainult ühest aatomist. Selliseid molekule omavate ainete hulka kuuluvad heelium, neoon, argoon jt. Paljude metallide aurud koosnevad molekulidest, mis sisaldavad ühe aatomi (elavhõbeda, tsingi, kaaliumi jt. aurud). Paljude lihtgaaside (vesiniku, hapniku, kloori, lämmastiku jt.) molekulid koosnevad sama elemendi kahest aatomist. Vingugaasi molekul koosneb samuti kahest aatomist, need on aga kahe erineva elemendi aatomid: üks on süsiniku aatom ja teine — hapniku aatom. Tšiili salpeetri molekul koosneb 5 aatomist: üks naatriumi aatom, üks lämmastiku aatom ja kolm hapniku aatomit. Vee molekul sisaldab 2 vesiniku aatomit ja 1 hapniku aatomi jne. On molekule, mis sisaldavad mitukümmend mitmesugust aatomit. Näiteks suhkru molekul sisaldab 12 süsiniku aatomit, 22 vesiniku aatomit ja 11 hapniku aatomit (s. t. kokku 45 aatomit). Valkude molekulid sisaldavad mitusada üksikute elementide aatomit.

Atomistlik-molekulaarne teooria võimaldab vaadelda I peatükis mainitud põhimõisteid sügavamalt. Keemiliselt puhtad ained koosnevad ühesugustest molekulidest. Keemiliselt puhas vesi näiteks sisaldab ainult vee molekule ja mitte mingisuguseid teisi. Lahused me liigitasime samuti homogeensete ainete hulka, nad ei ole aga keemiliselt puhtad, sest nad koosnevad erisugustest molekulidest. Nii näiteks suhkru lahus vees on välimuselt puhta veega täiesti sarnane, kuid ei ole keemiliselt puhas aine, sest ta sisaldab vee ja suhkru molekule.

Atomistlik-molekulaarse teooria põhjal on kerge kindlaks määrata vahet liht- ja liitainete vahel. Lihtainete molekulid koosnevad ühesugustest aatomitest, s. t. ühe ja sama elemendi aatomitest. Vesiniku molekul näiteks sisaldab 2 aatomit ja need on sarnased. Just sellepärast ei anna lihtainete lagundamise katsed harilike keemiliste meetoditega tulemusi: me ei saa seejuures mingi-

suguseid u u s i aineid. Liitainete molekulid koosnevad erisugustest aatomitest ja nimelt nende elementide aatomitest, millest nad koosnevad. Nii näiteks sisaldavad vee molekulid vesiniku ja hapniku aatomeid, suhkru molekulid süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomeid jne. Liitaine lagundamisel me lahutame ühe elemendi aatomid teise elemendi aatomitest. Üksikute elementide aatomid, ühinedes ainult omavahel, moodustavad vastava lihtaine. Nii näiteks vee lagundamisel elektrivoolu toimel lagunevad vee molekulid vesiniku ja hapniku aatomeiks, mis omaette ühinevad reaktsiooni produktide — vesinik- ja hapnikgaasi molekulideks. Seejuures me saame ühest lähteainest kaks e r i n e v a t reaktsiooni produkti. Niisiis:

1. *Segud ja lahused koosnevad erinevatest molekulidest.*
2. *Keemiliselt puhtad ained koosnevad ühesugustest molekulidest.*
3. *Lihtained koosnevad ühesuguseid aatomeid (ühe ja sama elemendi aatomeid) sisaldavaist molekulidest.*
4. *Liitained koosnevad erinevaid aatomeid (erinevate elementide aatomeid) sisaldavaist molekulidest.*

§ 4. Keemilised nähtused atomistlik-molekulaarse teooria seisukohalt. Elemendid ei ole mitmesuguste liitainete koostises tervete molekulide näol, vaid üksikute aatomitena. Nii näiteks sisaldab vesi kaks aatomit vesinikku, temas aga ei ole ühtegi molekuli seda ainet (vesi ei sisalda vesinik-g a a s i). Samuti ei ole ühtegi molekuli vesinikgaasi suhkru molekulis, mis sisaldab 22 vesiniku aatomit, jne. Vee külmumisel, tema aurumisel, veeauru veeldumisel uuesti vedelaks veeks jne. ei muutu vee koostis. Sellised nähtused kuuluvad füüsiliste nähtuste valdkonda. Kui aga visata vette tükike metallilist naatriumi, siis toimub hoopis teise iseloomuga nähtus: naatriumi aatomid tõrjuvad veest vesiniku aatomid välja ja asuvad ise nende asemele. Selle tulemusena tekivad naatriumhüdroksüüdi molekulid, millel on vee molekuli omast erinev aatomite koostis; vee molekul koosneb kahest aatomist vesinikust ja ühest aatomist hapnikust, naatriumhüdroksüüdi molekul aga ühest naatriumi aatomist, ühest vesiniku aatomist ja ühest hapniku aatomist. Naatriumi toime veesse on keemiline nähtus. Järelikult:

1. *Füüsiliste nähtuste puhul molekulide aatomiline koostis ei muutu.*
2. *Keemiliste reaktsioonide puhul toimub molekulis aatomite ümberrühmitumine, kusjuures reaktsiooni produktide molekulid erinevad lähteainete molekulidest oma aatomilise koostise poolest.*

Nagu me eespool märkisime, on aatom keerulise ehitusega. Keemiliste reaktsioonide puhul see struktuur põhiliselt ei muutu. Selle tõttu loeme aatomit keemiliselt jagamatuks (aatomite purustamiseks tuleb kasutada hoopis teistsuguseid meetodeid, mis keemias tavaliselt kasutatavatest täiesti erinevad).

Üksikute elementide aatomite üldine arv reaktsiooni jooksul ei muutu: lähteaine molekulide koostises olevad aatomid rühmituvad ainult ümber, kusjuures tekivad uued, reaktsiooni produktide molekulid.

Et üksikute elementide üldine aatomite arv reaktsiooni jooksul ei muutu, siis on selge, et lähteainete kaaluliste hulkade summa võrdub reaktsiooni produktide kaaluliste hulkade summaga (Lavoisier-Lomonossovi seadus).

§ 5. Aatomkaal ja gramm-aatom. Arvude kasutamine, mis väljendavad kõikide elementide aatomite kaalu grammides, on tülikas. Selle tõttu on otstarbekohane väljendada elementide aatomite kaalu mitte grammides, vaid teistes, väiksemates kaaluühikutes. Belgia teadlane Jean Servais Stass (1813—1891) tegi 1867. a. ettepaneku elementide aatomkaalude väljendamise aluseks võtta elemendi hapniku aatomi kaal, võttes selle elemendi aatomi kaaluks 16 leppeühikut. Sellise „hapnikühiku" kasutamine on oma käepärasuse tõttu praegu üldine. Niisiis loetakse, et hapniku aatom kaalub 16 h.-ü. Väävli aatom kaalub kaks korda rohkem, järelikult ta kaalub 32 h.-ü.; vase aatom kaalub 4 korda rohkem kui hapniku aatom, järelikult ta kaalub 64 h.-ü., jne. Elemendi aatomi kaalu, mis on väljendatud hapnikühikuis, nimetatakse *aatomkaaluks*.

J. Dalton tegi ettepaneku (1808) võtta aatomkaalude väljendamise aluseks ühe vesinikuaatomi kaal (Daltoni ühik). Need aatomkaalude väljendamise viisid (Dalton ja Stass) on teineteisele väga lähedased. Tõepoolest, vesiniku aatomkaal hapnikühikuis on 1,008, järelikult väga lähedane ühele. Valdava enamiku praktiliste arvutuste jaoks võib neid mõlemaid süsteeme pidada kokkulangevaiks.

Aatomkaalusid väljendatakse tavaliselt nimetute arvudena, mõistes selle all antud elemendi aatomi kaalu *suhet* vesiniku aatomi kaaluga (Daltoni järgi) või hapniku aatomi kaalu ühe kuueteistkümnendikuga (Stassi järgi). Näiteks öeldakse: elavhõbeda aatomkaal on 200. See tähendab, et selle elemendi aatom kaalub 200 korda rohkem kui hapniku aatomi kaalu üks kuueteistkümnendik. Teiste sõnadega, üks elavhõbeda aatom kaalub 200 hapnikühikut.

Aatomkaalu väljendamise vahel hapnikühikutes ja grammides ei ole põhimõttelist vahet. Nii võib iga kaalu, mis on väljendatud grammides, hapnikühikutesse ümber arvutada ja vastupidi. Selleks on tarvis teada suhet grammi ja hapnikühiku vahel: 1 g sisaldab $6 \cdot 10^{23}$ hapnikühikut.

Mitmesuguste arvutuste jaoks keemias omab määratu suurt tähtsust elementide kaaluline hulk, mida nimetatakse gramm-aatomiks.

Gramm-aatomiks nimetatakse elemendi hulka grammides, mis arvuliselt võrdub selle aine aatomkaaluga.

Nii näiteks on väävli aatomkaal 32 h.-ü.; gramm-aatom väävlit kaalub 32 g. Elavhõbeda aatomkaal on 200 h.-ü.; gramm-aatom elavhõbedat kaalub 200 g, jne.

Kõikide elementide gramm-aatomid sisaldavad võrdse arvu ja nimelt $6 \cdot 10^{23}$ üksikut aatomit.

Suurust $6 \cdot 10^{23}$ (täpsemalt $6{,}02 \cdot 10^{23}$) nimetatakse „Avogadro arvuks" ja tähistatakse tähega *N* (*N* trükitakse kursiivis, et teda eraldada püst-N-ist, mis on elemendi lämmastiku keemiline märk).

Gramm-aatomi mõiste kasutamisele võtmine keemias omab määratut tähtsust. Et meil ei ole võimalik üksikute elementide aatomeid otseselt lugeda, siis on meil gramm-aatomi näol võimalus reguleerida reaktsioonist osavõtvate üksikute elementide aatomite hulka. Nii näiteks kui on teada, et väävli ja raua vahelises reaktsioonis üks aatom rauda ühineb ühe aatomi väävliga (kusjuures tekib väävelraua molekul), siis selle reaktsiooni teostamiseks tuleb võtta kumbagi elementi üks gramm-aatom, s. t. 56 g rauda ja 32 g väävlit (üks raua aatom kaalub 56 h.-ü. ja väävli aatom 32 h.-ü.). Muidugi jääb vajalike raua ja väävli aatomite arvu suhe samaks, kui nende ainete kaalulised hulgad võrdeliselt suurenevad või vähenevad. Nii võime võtta:

56 kg	raua	kohta	32 kg	väävlit	
28 g	„	„	16 g	„	
112 g	„	„	64 g	„	
1 g	„	„	0,57 g	„	
7 mg	„	„	4 mg	„	jne.

Gramm-aatomid võimaldavad määrata aatomite arvu mitmesuguste ainete molekulides. Näiteks on katselisel teel kindlaks tehtud, et 27 g alumiiniumi ühineb 106,5 g klooriga, kusjuures tekib liitaine — alumiiniumkloriid. Alumiiniumi aatomkaal on 27. Järelikult on 27 g alumiiniumi selle elemendi gramm-aatom. Kloori aatomkaal on 35,5, järelikult moodustab 106,5 g kloori selle elemendi 3 gramm-aatomit ($106{,}5 : 35{,}5 = 3$). Niisiis läheb alumiiniumkloriidi tekkimiseks ühe gramm-aatomi alumiiniumi kohta 3 gramm-aatomit kloori. See tähendab, et nimetatud liitaine molekulis on ühe alumiiniumiaatomi kohta 3 aatomit kloori.

Analoogiliselt saab katseliste andmete põhjal kindlaks määrata ka iga teise liitaine molekuli koostist.

Analoogiliselt gramm-aatomile võime kasutada ka milligramm-aatomi, kilogramm-aatomi jne. mõisteid. Näiteks väävlil on gramm-aatom 32 g, kilogramm-aatom = 32 kg, milligramm-aatom = 32 mg jne. Selge on, et

1 kilogramm-aatom = 1000 gramm-aatomit
1 gramm-aatom = 1000 milligramm-aatomit

§ 6. Molekulkaal ja gramm-molekul. Molekulide kaalud grammides väljenduvad samuti väga väikeste murdudena, mis on kasutamiseks ebamugavad (näited lk. 35). Selle tõttu väljendatakse ka neid kaalusid samades ühikutes nagu üksikute aatomite kaalusid, s. t. hapnikühikutes.

Arvu, mis näitab, mitu hapnikühikut kaalub antud aine üks molekul, nimetatakse selle aine molekulkaaluks.

Vee molekulkaal näiteks on 18 hapnikühikut; suhkru molekulkaal — 342 h.-ü., jne. Teiste sõnadega, üks vee molekul kaalub 18 h.-ü., üks suhkru molekul — 342 h.-ü.

Nagu eespool märgitud, ei ole molekule võimalik otseselt vaadelda. Seoses sellega kasutatakse tegeliku keemilise töö juures aine kaalulisi hulki, mida nimetatakse gramm-molekulideks ehk lühendatult g-molideks.

Gramm-molekuliks (g-moliks) nimetatakse aine hulka grammides, mis arvuliselt on võrdne selle aine molekulkaaluga.

Vee molekulkaal näiteks on 18 h.-ü., vee gramm-molekul (g-mol) kaalub 18 g; väävelhappe molekulkaal on 98 h.-ü. ja väävelhappe gramm-molekul (g-mol) kaalub 98 g, jne.

Molekulkaalu tähistatakse leppeliselt tähega M ja gramm-molekuli — g-mol. Järelikult on vee puhul: $M = 18$ h.-ü. ja g-mol = 18 g.

Iga aine g-mol sisaldab määratu arvu üksikuid molekule:

kõikide ainete gramm-molekulid sisaldavad sama arvu molekule, ja nimelt $6 \cdot 10^{23}$ üksikut molekuli.

Nii sisaldab mistahes aine g-mol niisama palju molekule, kuipalju aatomeid sisaldab mistahes elemendi gramm-aatom aatomeid, ja nimelt Avogadro arvu $N = 6 \cdot 10^{23}$.

Avogadro arvu arvuline suurus on määratud rea erinevate meetoditega. Kõik määramised andsid hästi kokkulangevaid suurusi ja käesoleval ajal võib Avogadro arvu lugeda kindlaksmääratuks.

Arv $6 \cdot 10^{23}$ on määratu suur. Selline rukkiterade arv näiteks kaaluks umbes 100 000 000 000 000 tonni.

Kui elemendi aatomkaal on teada, siis, kasutades Avogadro arvu, on kerge leida selle elemendi üksiku aatomi kaalu grammides. Nii näiteks on kaltsiumi aatomkaal 40; kaltsiumi gramm-aatom kaalub 40 g; 40 g kaltsiumi sisaldab $6 \cdot 10^{23}$ aatomit. Siit saame ühe kaltsiumiaatomi kaaluks (grammides):

$$40 \text{ g} : (6 \cdot 10^{23}) = 6{,}7 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Analoogiliselt sellele saab antud aine molekulkaalu abil, kasutades Avogadro arvu, arvutada selle aine üksiku molekuli kaalu grammides. Näiteks vee molekulkaal on 18; üks gramm-molekul vett (18 g) sisaldab $6 \cdot 10^{23}$ molekuli. Siit saame ühe molekuli kaalu grammides:

$$18 \text{ g} : (6 \cdot 10^{23}) = 3 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Analoogiliselt gramm-molekulile saab kasutada ka kilogramm-molekuli (ehk kg-moli) = 1000 g-moli ja milligramm-molekuli (ehk mg-moli) = 0,001 g-moli.

§ 7. Ruumalade suhete seadus. Möödunud sajandi alguses (1805—1808) tegi Gay-Lussac kindlaks keemiliselt omavahel reageerivate gaaside ruumalade kvantitatiivsed suhted, samuti ka suhted reaktsioonist osavõtvate lähtegaaside ja reaktsiooni gaasiliste saaduste ruumalade vahel. Need suhted on lihtsad:

1. *Gaasid ühinevad lihtsates ruumalalistes suhetes (omavahel võrdsetes või kordsetes).*
2. *Reaktsiooni gaasiliste saaduste ruumalad on lihtsates suhetes lähtegaaside ruumaladega.*

Näiteid.

1. Kaks ruumalaühikut vesinikku ja üks ruumalaühik hapnikku annavad ühinedes kaks ruumalaühikut veeauru.
2. Üks ruumalaühik kloori ja üks ruumalaühik vesinikku annavad ühinedes kaks ruumalaühikut kloorvesinikku.
3. Kolm ruumalaühikut vesinikku ja üks ruumalaühik lämmastikku annavad kaks ruumalaühikut ammoniaaki.

Ülaltoodud seaduspärasust nimetatakse Gay-Lussaci „ruumalade" (või teiseks) seaduseks.

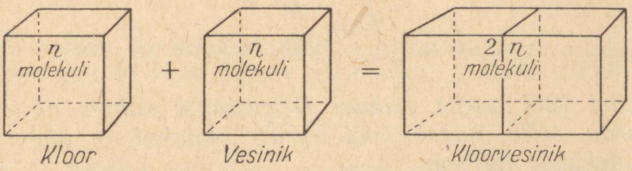
§ 8. Avogadro seadus. Ainetel on gaasilises olekus mõningate omaduste tähelepanuväärne ühtlus. Nii näiteks kui ühesuguselt muuta rõhku, siis muudavad tahked ja vedelad ained oma ruumala erinevalt, kõik gaasid aga praktiliselt ühesuguselt (Boyle-Mariotte'i seadus). Sama arvu temperatuurikraadide võrra soojenedes paisuvad tahked ja vedelad ained igaüks erisuguselt, kõik gaasid aga praktiliselt ühesuguselt (Gay-Lussaci esimene seadus).

Toodud kui ka terve rea teiste faktide seletamiseks püstitas itaalia füüsik Avogadro 1811. a. hüpoteesi, mis on praegu üheks põhilisemaks keemia seaduseks. Avogadro seaduses öeldakse:

antud füüsiliste tingimuste juures[1]*: a) on kõikide gaaside võrdsetes ruumalades võrdne arv molekule ja vastavalt b) mitmesuguste gaaside sama arv molekule asetseb võrdsetes ruumalades.*

Käesoleval ajal on kindlaks tehtud gaasi molekulide arv tema ruumalaühikus. Nii sisaldab 1 cm^3 gaasi normaalsetes füüsilistes tingimustes (0° C ja rõhk 760 mm) $2{,}69 \cdot 10^{19}$ molekuli (Loschmidt'i arv).

Toetudes Avogadro seadusele saab mõnede gaaside molekulide koostisse kuuluvate aatomite arvu kindlaks määrata. Näiteks on katse teel kindlaks tehtud, et 1 liiter vesinikku, ühinedes 1 liitri klooriga, annab 2 liitrit kloorvesinikku. Tähistame 1 liitris sisalduvate gaasi molekulide arvu tähega *n*. Siis sisaldavad 2 liitrit kloorvesinikku 2*n* molekuli seda gaasi, kusjuures iga molekul sisaldab elemente vesinikku ja kloori. Võetud 1 liiter vesinikku aga sisaldab ainult *n* molekuli seda gaasi. Siit järgneb, et vesiniku ja kloori ühinemise reaktsiooni juures iga vesinikumolekul nagu lõhustus kaheks osaks. Öeldu on skemaatiliselt kujutatud joonisel 8.



Joon. 8. Gaaside ruumalade suhe kloori reageerimisel vesinikuga.

Senini ei tunta ühtegi fakti, kus vesiniku molekul lõhustuks mõneks teiseks arvuks osadeks. See annab õiguse järeldada, et nimetatud gaasi iga molekul koosneb kahest aatomist. Seda järeldust kinnitab rida teisi fakte. Samal viisil on kindlaks tehtud, et paljude lihtgaaside (hapniku, lämmastiku, kloori jt.) molekulid koosnevad kahest aatomist.

Gaasi (või auru) tihedus *D* vesiniku suhtes näitab, mitu korda on selle gaasi 1 liiter näiteks raskem 1 liitrist vesinikust (mõlemad gaasid on samades füüsilistes tingimustes). Kui süsihappe-

[1] Füüsiliste tingimuste all mõistetakse gaasi temperatuuri ja rõhku.

gaasi erikaal D on 22, siis see tähendab, et 1 liiter nimetatud gaasi on 1 liitrist vesinikust 22 korda raskem. Et aga Avogadro seaduse kohaselt sisaldab 1 liiter vesinikku kui ka süsihappegaasi võrdse arvu molekule, siis järgneb siit, et süsihappegaas on sellepärast 22 korda vesinikust raskem, et süsihappegaasi iga molekul on just 22 korda igast vesiniku molekulist raskem.

Tähistame antud gaasi molekuli kaalu tähega M ja vesiniku molekuli kaalu tähega M_v. Ühes liitris sisalduva gaasi molekulide arvu tähistame endiselt tähega n. Siis on antud gaasi 1 liitri kaal $M \cdot n$ ja vesiniku 1 liitri kaal $M_v \cdot n$. Vastavalt ülaltoodule on gaasi erikaal

$$D = \frac{\text{antud gaasi ühe liitri kaal}}{\text{vesiniku ühe liitri kaal}} = \frac{M \cdot n}{M_v \cdot n},$$

kust saame:

$$D = \frac{M}{M_v}, \qquad (1)$$

s. t.:

gaasi (või auru) erikaal D vesiniku suhtes näitab, mitu korda selle gaasi (või auru) molekul on ühest vesiniku molekulist raskem.

Valemist (1) järgneb otseselt, et

$$M = M_v \cdot D. \qquad (2)$$

Vesinikgaasi molekul, nagu eespool öeldud, koosneb kahest aatomist ja selle elemendi iga aatom kaalub 1,008 h.-ü. Järelikult kaalub vesiniku molekul $1{,}008 \cdot 2 = 2{,}016$ h.-ü. Asetades selle suuruse M_v asemele valemisse (2) saame:

$$M = 2{,}016 \cdot D \text{ (h.-ü.)} \qquad (3)$$

ehk ümardades

$$M = 2D. \qquad (4)$$

Niisiis:

aine molekulkaal gaasilises olekus või auruna võrdub selle aine kahekordse erikaaluga vesiniku suhtes.

Näiteks kaalub 1 liiter metaani 0,72 g; 1 liiter vesinikku kaalub 0,09 g; $D = 0{,}72 : 0{,}09 = 8$; $M = 2D = 16$ h.-ü. Järelikult metaani molekulkaal $M = 16$. Nii näeme, et Avogadro seadus võimaldab leida gaaside molekulkaalu katselisel teel.

Tehnikas väljendatakse gaasi erikaalu sageli mitte vesiniku suhtes, vaid õhu suhtes (tähistus D'). Oletame, et 1 liiter gaasi

kaalub m grammi. 1 liiter õhku kaalub 1,293 g, 1 liiter vesinikku — 0,09 g. Siis

$$\text{antud gaasi erikaal õhu suhtes } D' = \frac{m}{1{,}293}, \qquad \text{(a)}$$

$$\text{sama gaasi erikaal vesiniku suhtes } D = \frac{m}{0{,}09}. \qquad \text{(b)}$$

Jagades avaldise (b) avaldisega (a) saame

$$\frac{D}{D'} = \frac{1{,}293}{0{,}09} = 14{,}4, \qquad \text{(c)}$$

kust $D = 14{,}4D'$. Asetades viimase avaldise D asemele valemisse (3), saame

$$M = 29D', \qquad (5)$$

s. t. gaasi molekulkaal on 29 korda suurem tema erikaalust õhu suhtes.

Viimast valemit kasutatakse sageli praktikas küsimuse lahendamisel, kas üks või teine gaas on õhust kergem või raskem. Valemist (5) järeldub, et

$$D' = \frac{M}{29}. \qquad (6)$$

Suurus D' näitabki, mitu korda on antud gaas õhust raskem või kergem. Selle küsimuse lahendamiseks on järelikult küllaldane jagada gaasi molekulkaal 29-ga. Vääveldioksüüdi molekulkaal näiteks on $M = 64$; $D' = 64 : 29 = 2{,}2$. Järelikult on vääveldioksüüd õhust 2,2 korda raskem. Üldiselt järeldub valemist (6), et need gaasid ja aurud, millede $M > 29$, on õhust raskemad, ja need, millede $M < 29$, on õhust kergemad.

§ 9. Gramm-molekulaarne (molaarne) gaasi ruumala. Teine osa Avogadro seadusest räägib sellest, et kõikide gaaside võrdsed molekulide arvud samades füüsilistes tingimustes omavad sama ruumala. Samal ajal sisaldavad kõikide ainete (nende hulgas ka gaaside) gramm-molekulid võrdse arvu molekule. Järelikult peavad kõikide ainete gramm-molekulid gaasilises olekus või gaasina samades füüsilistes tingimustes omama v õ r d s e i d r u u m a l a s i d. Seda ruumala saab arvutada järgmiselt. Katselisel teel näiteks on kindlaks määratud, et 1 liiter hapnikku kaalub normaalsetes füüsilistes tingimustes 1,429 g. Hapniku molekulkaal on 32. Järelikult kaalub hapniku gramm-molekul 32 g ja tema ruumala on normaaltingimustes $32 : 1{,}429 = 22{,}4$ liitrit. Sama suuruse saaksime ka siis, kui arvutaksime ühe g-moli vesiniku, ühe g-moli süsihappegaasi jne. ruumala normaalsetes füüsilistes tingimustes, s. o. temperatuuril 0° C ja rõhul 760 mm elavhõbedasammast.

Niisiis:

kõikide ainete gramm-molekulid (g-molid) gaasilises olekus või aurudena omavad normaalsetes füüsilistes tingimustes võrdseid ruumalasid, ja nimelt 22,4 liitrit.

Gaasi molaarse ruumala täpsem suurus on 22,412 liitrit. Praktikas aga kasutatakse enamikul juhtudest ümardatud arvu 22,4 liitrit.

Kasutades gaaside molaarse ruumala suurust, saab teostada gaaside kohta rea arvutusi. Seejuures on kasulik meeles pidada, et gaasi kg-moli ruumala on 22,4 m^3 ja gaasi mg-moli ruumala 22,4 cm^3.

N ä i d e 1. 1 liiter heeliumi kaalub normaalsetes füüsilistes tingimustes 0,18 g. Arvutada selle gaasi molekulkaal.

Lahendus. Iga gaasi gramm-molekul omab normaalsetes füüsilistes tingimustes ruumala 22,4 liitrit. Heeliumi nimetatud ruumala kaal on $0{,}18 \cdot 22{,}4 = 4$ g. See on heeliumi g-moli kaal. Järelikult on nimetatud gaasi molekulkaal 4.

N ä i d e 2. Leida 600 kg lämmastiku ruumala, kui selle gaasi molekulkaal on 28.

Lahendus. Lämmastiku gramm-molekul kaalub 28 g. Selle gaasi kg-mol kaalub 28 kg ja omab ruumala 22,4 m^3. Siit järgneb:

$$28 : 22{,}4 = 600 : x; \quad x = \frac{22{,}4 \cdot 600}{28} = 480 \text{ m}^3.$$

N ä i d e 3. Leida 200 cm^3 vääveldioksüüdi kaal, kui tema molekulkaal on 64.

Lahendus. Gaasi mg-moli kaal on 64 mg ja ruumala 22,4 cm^3. Järelikult

$$64 : 22{,}4 = x : 200; \quad x = \frac{64 \cdot 200}{22{,}4} = 571{,}4 \text{ mg}.$$

§ 10. Clapeyroni võrrand. Eespool tõime andmeid gaaside kohta, mis olid normaalsetes füüsilistes tingimustes (temperatuur 0° C ja rõhk 760 mm). Praktikas esinevad need tingimused harva: enamikul juhtudest tuleb gaasidega töötada normaalsetest erinevates temperatuuri- ja rõhutingimustes.

Mitmekesistes füüsilistes tingimustes olevate gaaside kohta arvutuste teostamiseks kasutatakse Clapeyroni võrrandit. See võrrand määrab matemaatiliselt suhte nende suuruste vahel, mis määravad gaasi oleku: temperatuuri, rõhu ja ruumala vahel.

Tähistame normaaltemperatuuri (0° C) tähega t_0, normaalse rõhu tähega p_0 ($p_0 = 1$ at $= 760$ mm Hg), gaasi g-moli ruumala nendes tingimustes tähega V_0 ($V_0 = 22{,}4$ liitrit).

Kui konstantse p_0 juures soojendada gaasi temperatuurilt t_0 temperatuurini t, siis omandab gaas mingisuguse teise ruumala V_1, mis vastavalt Gay-Lussaci valemile on

$$V_1 = V_0 (1 + at), \qquad \text{(a)}$$

kus α on gaasi ruumipaisumise tegur $\left(\alpha = \frac{1}{273}\right)$ Kui nüüd samal temperatuuril t viia rõhk p_0-st kuni p-ni, siis omandab gaas ruumala V. Ruumalad V ja V_1 on omavahel seotud vastavalt Boyle-Mariotte'i seadusele järgmiselt:

$$pV = p_0V_1. \qquad (b)$$

Gaasi alg-, vahepealse ja lõppoleku andmeid võime kujutada järgmiselt:

Olek	Ruumala	Rõhk	Temperatuur	
Algolek	V_0	p_0	$0^0 = t_0$	$V_1 = V_0(1 + \alpha t)$ (a)
Vahepealne olek	V_1	p_0	t	
Lõppolek	V	p	t	$pV = p_0V_1$ (b)

Asetades avaldisse (b) V_1 asemele tema väärtuse valemist (a), saame

$$pV = p_0V_0(1 + \alpha t), \qquad (c)$$

millest

$$\frac{pV}{1+\alpha t} = p_0V_0. \qquad (d)$$

Kui viimasesse valemisse α asemele paigutada tema arvuline väärtus $\left(\alpha = \frac{1}{273}\right)$, siis peale ühise nimetaja alla viimist saame:

$$\frac{pV}{273+t} = \frac{p_0V_0}{273}. \qquad (e)$$

Avaldis $273 + t$ on gaasi absoluutne temperatuur ja teda tähistatakse tähega T ($T = 273 + t$; t on gaasi temperatuur Celsiuse skaala järgi). Suurust 273 võime tähistada T_0. Asetades need avaldised valemisse (e), saame:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}. \qquad (f)$$

Avaldis $\frac{p_0V_0}{T_0}$ on püsiv suurus. Teda tähistatakse g-moli gaasi kohta tähega R $\left(R = \frac{p_0V_0}{T_0}\right)$ ja nimetatakse universaalseks gaasi konstandiks. Viies need tähistused valemisse (f) saame Clapeyroni võrrandi ühe g-moli gaasi kohta:

$$pV = RT. \qquad (1)$$

Clapeyroni võrrand n g-moli gaasi kohta on:

$$pV = nRT. \qquad (2)$$

Kui gaasi hulk on antud grammides, siis $n = \frac{m}{M}$, kus m on gaasi kaal grammides, M — tema gramm-molekul. Sel juhul omandab Clapeyroni võrrand järgmise kuju:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT. \qquad (2a)$$

Kui gaasi on V_0 liitrit (normaalsetes füüsilistes tingimustes), siis $n = \frac{V_0}{22{,}4}$ ja Clapeyroni võrrandil on järgmine kuju:

$$pV = \frac{V_0}{22{,}4} \cdot RT. \qquad (2b)$$

Gaasi konstandi R arvuline suurus oleneb sellest, missugustes ühikutes on antud gaasi g-moli ruumala ja rõhk. Kui ruumala on väljendatud liitrites ($V_0 = 22{,}412$ liitrit) ja rõhk atmosfäärides ($p_0 = 1$ at), siis on gaasi konstandi suurus:

$$R = \frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{22{,}412 \cdot 1}{273} = 0{,}082 \ \frac{1 \cdot \text{at}}{^0\text{K}}. \qquad (3)$$

Kui aga gaasi ruumala on endiselt väljendatud liitrites, rõhk aga elavhõbedasamba mm ($p_0 = 760$ mm Hg), siis gaasi konstant on:

$$R = \frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{22{,}412 \cdot 760}{273} = 62{,}3 \ \frac{1 \cdot \text{mm Hg}}{^0\text{K}}. \qquad (4)$$

Clapeyroni võrrandi kasutamise näiteid.

1. ülesanne. Gaasi molekulkaal on 28. Leida selle gaasi 400 liitri kaal 27° C ja 6 at rõhu juures.

Lahendus. Et gaasi ruumala on ülesandes antud liitrites, rõhk atmosfäärides, siis $R = 0{,}082$. Edasi on antud: $M = 28$, $V = 400$, $T = 273 + t = 273 + 27 = 300$. Tundmatu suurusena esineb gaasi kaal m. Leiame selle suuruse valemist (2a):

$$m = Vp \cdot \frac{M}{RT}.$$

Asetades viimasesse avaldisse ülesandes antud andmed, saame:

$$m = \frac{400 \cdot 6 \cdot 28}{0{,}082 \cdot 300} = 2732 \text{ g} \approx 2{,}7 \text{ kg}.$$

2. ülesanne. 400 cm³ gaasi 17° C ja 580 mm Hg juures kaalub 0,25 g. Leida gaasi molekulkaal.

Lahendus. Leiame valemist (2a) M:

$$M = \frac{mRT}{Vp}.$$

Ülesandes on antud: $V = 0{,}4$; $p = 580$; $m = 0{,}25$; $R = 62{,}3$; $T = 273 + 17 = 290$. Asetades need suurused viimasesse valemisse, saame:

$$M = \frac{0{,}25 \cdot 62{,}3 \cdot 290}{0{,}4 \cdot 580} = 19{,}4.$$

3. ülesanne. 10 kg hapnikku on paigutatud kindlasse nõusse, mille maht on 80 liitrit. Leida gaasi rõhk temperatuuril 27° C. Hapniku molekulkaal $M = 32$.

Lahendus. Valemi (2a) järgi saame:

$$p = \frac{mRT}{VM}.$$

Ülesande tingimuste kohaselt on: $m = 10$ kg $= 10000$ g; $R = 0{,}082$; $T = 273 + 27 = 300$; $V = 80$; $M = 32$. Asetades need suurused valemisse, saame:

$$p = \frac{10000 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{80 \cdot 32} = 96 \text{ at.}$$

4. ülesanne. 200 liitrit gaasi on temperatuuril 47° C rõhu all 800 mm Hg. Leida gaasi ruumala normaaltingimustes.

Lahendus. Valemist (2b) saame:

$$V_0 = \frac{22{,}4 \cdot Vp}{RT} = \frac{22{,}4 \cdot 200 \cdot 800}{62{,}3 \cdot 320} \approx 180 \text{ liitrit.}$$

Küsimusi ja ülesandeid [1].

1. Mis on molekul ja aatom?
2. Nimetada vee ja vesiniku vähimad osakesed.
3. Nimetada atomistlik-molekulaarse teooria põhimõtted.
4. Anda keemia põhiseaduste seletus atomistlik-molekulaarse teooria seisukohalt.
5. Mis on aatomkaal ja molekulkaal? Missugustes ühikutes neid väljendatakse?
6. Mitu kilogrammi kaalub 400 gramm-aatomit elavhõbedat? Mitu gramm-aatomit on 640 g väävlis?
7. Mitu grammi hapnikku tuleb võtta, et tema aatomite arv oleks kaks korda suurem kui süsiniku aatomite arv 24 grammis?
8. Sõnastada Avogadro seadus.
9. Mitu aatomit sisaldab hapniku, vesiniku, lämmastiku molekul?
10. Leida suhe gaasi molekulkaalu ja tema erikaalu vahel vesiniku järgi.
11. 1 liiter vääveldioksüüdi kaalub 2,93 g. Leida tema molekulkaal.
12. Millega võrdub gaasi molaarne ruumala normaalsetes füüsilistes tingimustes?
13. Metaani molekulkaal on 16. Leida tema ühe liitri kaal.
14. Fosgeeni molekulkaal on 99. Leida, mitu korda on fosgeeni auru üks liiter raskem ühest liitrist õhust.

---

[1] Elementide aatomkaalud tuleb võtta tabelist XIV ptk. — Mendelejevi elementide perioodiline süsteem (kasutada ümardatud arvusid).

15. Leida 200 liitri vesiniku ruumala 30° C ja rõhu juures 740 mm elavhõbedasammast.

16. Gaas omab 60° C ja rõhu juures 900 mm Hg ruumala 400 liitrit. Leida tema ruumala normaaltingimustes.

17. 20 kg lämmastikku on asetatud anumasse, mille maht on 100 liitrit. Leida gaasi rõhumine anumas. Lämmastiku molekulkaal on 28.

18. Missugusel temperatuuril 10 g vesinikku omandab ruumala 40 liitrit, kui rõhk on 1,8 at? Vesiniku molekulkaal on 2.

19. Gaas on õhust kaks korda raskem. Kui suur on tema molekulkaal?

20. Gaas on õhust kaks korda kergem. Kui suur on tema molekulkaal?

III peatükk.

Keemiline sümboolika ja stöhhiomeetria.

§ 1. Elementide keemilised märgid. Keemias tähistatakse kõiki elemente eriliste märkidega. Need märgid kujutavad endast elementide ladinakeelsete nimetuste algtähti (kas ühte või kahte). Nii näiteks nimetatakse vesinikku ladina keeles *Hydrogenium;* vesiniku keemiline märk on H; hapnik on ladina keeles *Oxygenium;* selle elemendi keemiline märk on O, jne.

Mõnikord algavad mitmete elementide ladinakeelsed nimetused sama tähega, näiteks süsinik — *Carboneum,* kaltsium — *Calcium,* vask — *Cuprum* jne. Sel juhul võetakse elemendi leppeliseks tähistamiseks ladinakeelse nimetuse esimene täht ja kirjutatakse sellele juurde üks järgnevatest tähtedest (igale elemendile muidugi erinev). Nii näiteks said oma tähistuse järgmised elemendid:

Süsinik	C . .	*Carboneum*
Kaltsium	Ca . .	*Calcium*
Vask	Cu . .	*Cuprum* jne.

Tähtsamate elementide loetelu koos nende ladinakeelsete nimetustega ja keemiliste märkidega on toodud tabelis lk. 50.

§ 2. Keemiline (molekulaarne) valem. Kõigil antud keemiliselt puhta aine molekulidel on ühesugune aatomiline koostis. Kui on teada, missuguste elementide aatomid ja millisel hulgal on antud aine molekuli koostises, siis saab selle aine molekuli koostise kirjutada valemi näol. Selleks kirjutatakse vastavate keemiliste elementide märgid üksteise järele ja iga märgi kõrvale kirjutatakse väikese numbriga antud elemendi aatomite arv selle aine molekulis. Nii näiteks näitab suhkru valem $C_{12}H_{22}O_{11}$, et igas nimetatud aine molekulis on 12 aatomit süsinikku, 22 aatomit vesinikku ja 11 aatomit hapnikku. Selliseid valemeid nimetatakse molekulaarseiks.

Tähtsamate elementide keemiliste märkide tabel.

Element	Keemiline märk	Elemendi ladina-keelne nimetus	Keemilise märgi tavaline häälda-mine valemis
		I. Metallid	
Alumiinium	Al	*Aluminium*	Alumiinium
Baarium	Ba	*Barium*	Baarium
Elavhõbe	Hg	*Hydrargyrum*	Hüdrargirum
Hõbe	Ag	*Argentum*	Argentum
Kaalium	K	*Kalium*	Kaalium
Kaltsium	Ca	*Calcium*	Kaltsium
Kuld	Au	*Aurum*	Aurum
Liitium	Li	*Lithium*	Liitium
Magneesium	Mg	*Magnesium*	Magneesium
Mangaan	Mn	*Manganum*	Mangaan
Naatrium	Na	*Natrium*	Naatrium
Nikkel	Ni	*Niccolum*	Nikkel
Seatina	Pb	*Plumbum*	Plumbum
Raud	Fe	*Ferrum*	Ferrum
Tina	Sn	*Stannum*	Stannum
Tsink	Zn	*Zincum*	Tsink
Vask	Cu	*Cuprum*	Kuprum
Vismut	Bi	*Bismuthum*	Vismut
		II. Metalloidid	
Arseen	As	*Arsenicum*	Arseen
Boor	B	*Boracium*	Boor
Broom	Br	*Bromum*	Broom
Fluor	F	*Fluorum*	Ef
Fosfor	P	*Phosphorus*	Pe
Hapnik	O	*Oxygenium*	O
Jood	J	*Jodum*	Jott
Kloor	Cl	*Chlorum*	Kloor
Lämmastik	N	*Nitrogenium*	En
Räni	Si	*Silicium*	Siliitsium
Süsinik	C	*Carboneum*	Tse
Vesinik	H	*Hydrogenium*	Ha
Väävel	S	*Sulfur*	Es

Niisiis:

molekulaarne valem näitab, missuguste elementide aatomid missugusel arvul esinevad antud aine molekuli koostises.

Keemiliste valemitega väljendatakse ka lihtainete koostist. Näiteks vesiniku valem H_2 näitab, et iga selle gaasi molekul koosneb kahest sama elemendi — vesiniku — aatomist.

Kui liitaine molekulis soovitakse välja eraldada kaks või rohkem ühesugust aatomite rühma, siis asetatakse nad sulgudesse ja sulgude taga märgitakse indeksiga nende rühmade arv. Kaltsiumfosfaadi valem $Ca_3(PO_4)_2$ näiteks näitab, et selle aine koostisse kuuluvad kolm kaltsiumi aatomit ja kaks aatomite rühma PO_4, milledest kumbki koosneb ühest fosfori ja neljast hapniku aatomist. Seda valemit saab kirjutada ka ilma sulgudeta:

$$Ca_3(PO_4)_2 = Ca_3P_2O_8$$

Tervete molekulide märkimiseks kasutatakse arvtegurit. Nii näiteks on vee valemiks H_2O; $10H_2O$ tähendab 10 molekuli vett.

§ 3. Arvutused keemiliste valemite järgi. Keemiline valem ei väljenda mitte ainult aine kvalitatiivset, vaid ka kvantitatiivset koostist. See annab võimaluse teostada valemite järgi tervet rida arvutusi. Vaatleme selliste arvutuste tähtsamaid võtteid.

1. Aine molekulkaalu arvutamine. Kui on teada molekulaarne valem, s. t. kui on teada, missuguste elementide aatomid ja missugusel hulgal esinevad antud aine molekulis, siis ei ole raske arvutada selle aine molekulkaalu: ta on võrdne selle aine molekuli moodustavate kõikide aatomite kaalude summaga. Näiteks kaalub süsiniku aatom 12 h.-ü., vesiniku aatom 1 h.-ü., hapniku aatom 16 h.-ü. Järelikult suhkru $C_{12}H_{22}O_{11}$ molekulkaal on:

$$(12 \cdot 12) + (1 \cdot 22) + (16 \cdot 11) = 342 \text{ hapnikühikut.}$$

Niisiis:

selleks et arvutada aine molekulkaalu tema keemilise valemi järgi, tuleb kõikide valemis esinevate elementide aatomkaalud korrutada neile vastavate indeksitega ja saadud korrutised liita.

2. Aine protsentuaalse koostise arvutamine valemi järgi. Arvutada aine protsentuaalne koostis tähendab ära näidata, mitu kaaluosa antud elementi sisaldub 100 kaaluosas ühendis. Vastavat arvutust on lihtne teostada võrrete abil. Näiteks nähtub valemist H_2O, et iga veemolekul sisaldab 2 aatomit vesinikku ja 1 aatomi hapnikku. Kaalulistes ühikutes annab see iga 18 h.-ü. vee kohta 2 h.-ü. vesinikku ja 16 h.-ü. hapnikku. Nende andmete alusel koostame näiteks vesiniku jaoks võrde:

18 h.-ü. vett : 2 h.-ü. vesinikuga = 100% : x%; x = 11,11%.

TARTU ÜLIKOOLI

3. Näitena arvutame, kui palju lämmastikku sisaldub 200 g tšiili salpeetris.

Tšiili salpeetri koostist väljendatakse valemiga $NaNO_3$. Valem näitab, et selle aine molekul sisaldab 1 aatomi naatriumi, 1 aatomi lämmastikku ja 3 aatomit hapnikku. Järelikult tuleb salpeetris iga gramm-aatomi naatriumi kohta 1 gramm-aatom lämmastikku ja 3 gramm-aatomit hapnikku. Naatriumi gramm-aatom kaalub 23 g, lämmastiku gramm-aatom 14 g ja 3 gramm-aatomit hapnikku $16 \cdot 3 = 48$ g. Kokku annab see

$$23 \text{ g} + 14 \text{ g} + 48 \text{ g} = 85 \text{ g}.$$

85 g salpeetrit on selle aine g-mol. Niisiis:

mistahes aine gramm-molekul kujutab enesest tema koostises olevate elementide gramm-aatomite summat.

Arvutame lämmastiku hulga 200 g salpeetris:

$$85 : 200 = 14 : x; \quad x = \frac{200 \cdot 14}{85} = 32{,}94 \text{ g}.$$

4. Kui on teada gaasilise aine valem, siis võib Avogadro seadust kasutades peale eeltoodute teostada ka teisi arvutusi. Süsihappegaasi valem näiteks on CO_2. Tema molekulkaal on 44. Gaasi molekulkaalu M ja tema erikaalu D vahel valitseb suhe $M = 2D$. Siit saame, et süsihappegaasi erikaal on $D = 44 : 2 = 22$.

Edasi, kasutades gaasi keemilist valemit, on kerge arvutada tema 1 liitri kaalu. Seda arvutust saab teostada kahel viisil.

a) CO_2 erikaal on 22. See tähendab, et 1 liiter gaasi on 22 korda 1 liitrist vesinikust raskem. 1 liiter vesinikku aga kaalub 0,09 g. Järelikult kaalub 1 liiter CO_2 $0{,}09 \cdot 22 = 1{,}98$ g.

b) Normaalsetes tingimustes on mistahes gaasi g-moli ruumala 22,4 liitrit. CO_2 g-mol kaalub 44 g. Järelikult 22,4 liitrit CO_2 kaalub 44 g ja 1 liiter CO_2 kaalub $44 : 22{,}4 = 1{,}96$ g (saadud tulemuste teatud erinevus ei oma praktilist tähtsust, sest hälve on ainult 1%).

§ 4. Aine keemilise valemi tuletamine tema kaalulise koostise järgi. Et tuletada aine keemilist valemit, on tarvis kindlaks määrata selle aine molekuli koostisse kuuluvate üksikute elementide aatomite arv. Näitena tuletame naatriumsulfaadi valemi tema protsentuaalse koostise järgi, milline on: Na — 32,39%, S — 22,54% ja O — 45,07%. Järelikult on naatriumsulfaadis iga

32,39 g naatriumi kohta 22,54 g väävlit ja 45,07 g hapnikku. Väljendame need kogused vastavate elementide gramm-aatomitena:

32,39 g naatriumi annavad $\frac{32,39}{23} = 1,408$ gramm-aatomit Na

22,54 g väävlit „ $\frac{22,54}{32} = 0,704$ „ „ S

45,07 g hapnikku „ $\frac{45,07}{16} = 2,816$ „ „ O

Järelikult suhtuvad naatriumsulfaadi koostisse kuuluvad naatriumi, väävli ja hapniku aatomite kogused omavahel nagu 1,408 : 0,704 : 2,816.

Et aine molekuli koostises saavad olla ainult aatomite täisarvulised hulgad, siis asendame toodud murrulised suhted vähimate täisarvude suhetega. Kui suurust 0,704 võtta ühikuna, siis avaldub Na, S ja O aatomite omavaheline suhe arvudega 2 : 1 : 4. See annab aluse kirjutada otsitavat naatriumsulfaadi valemit järgmiselt: Na_2SO_4. Tavaliselt antakse selliste arvutuste kokkuvõte tabeli kujul:

Element	Protsentuaalne koostis	Aatomkaal	Elementide gramm-aatomite arv	Aatomite arvu suhet väljendavad vähimad täisarvud	Keemiline valem
Na	32,39	23	$\frac{32,39}{23} = 1,408$	2	Na_2SO_4
S	22,54	32	$\frac{22,54}{32} = 0,704$	1	
O	45,07	16	$\frac{45,07}{16} = 2,816$	4	

Kasutatud aatomkaalude ebatäpsuse, samuti ka paratamatute ebatäpsuste tõttu protsentuaalse koostise määramisel ei saa me viimases lahtris harilikult täisarve, vaid neile lähedasi murrulisi. Sel juhul tuleb neid ümardada.

Aine molekulaarvalemi tuletamisel tema protsentuaalse koostise järgi ülaltoodud näites kasutatud viisil on rida olulisi puudusi: gramm-aatomite abil me, tõtt ütelda, määrame ära ainult aatomite koguste s u h t e a i n e s, see aga ei anna veel lõplikke andmeid selle kohta, mitu aatomit ühte või teist elementi

sisaldub igas aine molekulis. Selleks tuleb veel arvesse võtta aine molekulkaalu, mida määratakse, nagu me nüüd teame, katselisel teel. Näiteks on atsetüleenil ja bensoolil ühesugune protsentuaalne koostis: C — 92,3% ja H — 7,7%. See annab pärast vastavate arvutuste teostamist aatomite suhtena C : H = 1 : 1. Sellisele süsiniku ja vesiniku aatomite suhtele vastab terve rida valemeid, milledest igaühele omakorda vastab kindel molekulkaal.

Valem	CH	C_2H_2	C_3H_3	C_4H_4	C_5H_5	C_6H_6	C_7H_7
Vastav molekulkaal	13	26	39	52	65	78	91

1 liiter atsetüleeni kaalub 1,17 g, järelikult on atsetüleeni molekulkaal 26 ja tema koostisele vastab valem C_2H_2. 1 liiter bensooliaurusid kaalub 3,51 g, mis vastab molekulkaalule 78 ja valemile C_6H_6.

Kui aine molekulkaal ja tema protsentuaalne koostis on teada, siis saab molekulaarvalemit kindlaks määrata ka teisel teel, nagu nähtub järgnevast näitest.

Ülesanne. Lämmastikdioksüüdi molekulkaal on 46. Selles aines on: N — 30,43% ja O — 69,57%. Leida lämmastikdioksüüdi valem.

Ülesande tingimustest järgneb, et lämmastikdioksüüdi üks molekul kaalub 46 h.-ü. Sellest hulgast on lämmastikku 30,43%, mis annab $\frac{46 \cdot 30{,}43}{100} = 14$ h.-ü.

Hapnik on ülejääk, s. t. 46 — 14 = 32 h.-ü.

1 aatom lämmastikku kaalub 14 h.-ü. (vt. aatomkaalude tabelit raamatu lõpus) ja hapniku aatom 16 h.-ü. Lämmastikdioksüüdi molekuli koostises on järelikult 1 aatom lämmastikku ja 2 aatomit hapnikku. Siit saame lämmastikdioksüüdi otsitava valemi NO_2.

Keemilist valemit, mis on tuletatud ainult aine kaalulist koostist arvestades, nimetatakse empiiriliseks. Valemeid, mille tuletamisel on arvestatud aine molekulkaalu, nimetatakse molekulaarseteks. Empiirilised valemid langevad sageli molekulaarsetega ühte.

§ 5. Reaktsioonide keemilised võrrandid. Seni me kirjutasime reaktsioone paberile skemaatiliselt, kasutades lähteainete ja reaktsiooni produktide nimetusi. Aluselise vaskkarbonaadi lagunemisreaktsiooni näiteks kujutasime järgmise skeemina:

aluseline vaskkarbonaat → vaskoksüüd + süsihappegaas + vesi

Selline reaktsiooni kujutamine ei anna kujutlust ei reageerivate ainete ega ka reaktsiooni produktide koostisest ja koguselistest suhetest. Samal ajal me teame, et lähteaineid ja reaktsiooni

saadusi saab väljendada keemiliste valemitena, milledel on täiesti kindel kvalitatiivne ja kvantitatiivne tähendus. Edasi me teame, et ained reageerivad üksteisega rangelt kindlates kaalulistes vahekordades. Kõik see lubab keemilise reaktsiooni sõnalist väljendust asendada keemilise võrrandiga. Aluselise vaskkarbonaadi valem on $Cu_2H_2CO_5$, vaskoksüüdil — CuO, süsihappegaasil — CO_2 ja veel — H_2O. Asendades ülaltoodud reaktsiooni sõnalises skeemis ainete nimetused nende valemitega, saame sellise keemilise võrrandi:

$$Cu_2H_2CO_5 \longrightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O$$

See võrrand näitab, et üks molekul aluselist vaskkarbonaati annab lagunemisel kaks molekuli vaskoksüüdi, ühe molekuli süsihappegaasi ja ühe molekuli vett.

Selleks et antud keemilist reaktsiooni kujutada võrrandina, ei ole vajadust ära näidata reageerivate molekulide ja aatomite *üldist kogust*. On küllaldane seda protsessi kujutada minimaalse ainekoguse, näiteks ühe molekuli kohta. Täpselt samuti kulgeb protsess ka teisel, kolmandal jne. molekulil. Võrrandites kujutatakse keemilisi reaktsioone üksikute molekulide vahel toimuvatena, mispärast neid võrrandeid nimetatakse *molekulaarseteks*. Kasutades g-mole ja gramm-aatomeid on molekulidelt ja aatomitelt lihtne üle minna ka teiste kaaluliste koguste juurde, millisest üleminekust räägime pikemalt järgmises paragrahvis.

Peegeldades keemilise reaktsiooni mitte ainult kvalitatiivset, vaid ka kvantitatiivset külge, peab iga võrrand alluma Lavoisier' seadusele: lähteainete kaalude summa peab iga reaktsiooni puhul võrduma reaktsiooni saaduste kaalude summaga. Selle tõttu ühendatakse keemilise võrrandi mõlemad pooled võrdsusmärgiga. Reageerivate ainete molekulide kaalud on määratud nende koostises olevate aatomite kaaludega. Ühe ja sama elemendi aatomite arv võrrandi vasakul ja paremal poolel on alati ühesuurune, kuigi need aatomid võivad olla erinevate molekulide koostises. Nii saab reaktsiooni võrrandi kontrolli Lavoisier' seadusele vastavuse seisukohalt teostada sama elemendi aatomite lihtsa kokkulugemise teel võrrandi vasakul ja paremal poolel. Aluselise vaskkarbonaadi lagunemisreaktsiooni puhul

$$Cu_2H_2CO_5 = 2CuO + H_2O + CO_2$$

saame:

Element	Antud elemendi üldine aatomite arv	
	võrrandi vasakul poolel	võrrandi paremal poolel
Vask (Cu)	2	2
Vesinik (H)	2	2
Süsinik (C)	1	1
Hapnik (O)	5	5

Järelikult tuleb toodud võrrandit lugeda õigeks.

§ 6. Arvutused keemiliste võrrandite järgi. Nagu me eelmises paragrahvis nägime, näitab võrrand

$$Cu_2H_2CO_5 = 2CuO + CO_2 + H_2O,$$

et ühe molekuli aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel tekib kaks molekuli vaskoksüüdi, üks molekul süsihappegaasi ja üks molekul vett. Arvestades, et kõikide ainete gramm-molekulid sisaldavad ühesuguse arvu molekule, võib ütelda, et ühe g-moli aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel tekib kaks g-moli vaskoksüüdi, üks g-mol süsihappegaasi ja üks g-mol vett. Kõikide nende ainete valemite järgi on kerge arvutada, kui suur on aluselise vaskkarbonaadi, vaskoksüüdi, süsihappegaasi ja vee g-moli kaal. Arvutame need kaalud ja kirjutame tulemused vastava valemi alla reaktsiooni võrrandis:

$$\underset{222\text{ g}}{Cu_2H_2CO_5} = \underset{160\text{ g}}{2CuO} + \underset{44\text{ g}}{CO_2} + \underset{18\text{ g}}{H_2O}$$

Samuti võib reageerivate ainete koguseid väljendada kilogrammides, tonnides, milligrammides jne., nagu see nähtub järgnevast kõrvutamisest.

Reaktsiooni võrrand .	$Cu_2H_2CO_5$ =	2CuO +	CO_2 +	H_2O
Ainete kogused:				
a) g-molides . .	1 g-mol	2 g-moli	1 g-mol	1 g-mol
b) grammides . .	222 g	160 g	44 g	18 g
c) kilogrammides . jne.	222 kg	160 kg	44 kg	18 kg

Kasutades neid andmeid on võimalik reaktsiooni võrrandi järgi teostada mitmesuguseid arvutusi. Näitena lahendame mõned ülesanded.

1. Kui palju vaskoksüüdi tekib 100 g aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel?

Ülaltoodud kõrvutamisest selgub, et 222 g aluselisest vaskkarbonaadist tekib 160 g vaskoksüüdi. Sellest järgneb:

$$222 : 160 = 100 : x; \quad x = \frac{160 \cdot 100}{222} = 72{,}1 \text{ g CuO.}$$

2. Kui palju aluselist vaskkarbonaati on tarvis võtta, et tema lagunemisel tekiks 250 g vaskoksüüdi?

Samast kõrvutamisest näeme, et 160 g vaskoksüüdi saamiseks on tarvis võtta 222 g aluselist vaskkarbonaati. Selle soola otsitav kogus on

$$222 : 160 = x : 250; \quad x = \frac{222 \cdot 250}{160} = 346{,}9 \text{ g.}$$

Kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained, siis, kasutades Avogadro seadust, on võimalik teostada rida arvutusi, mis on seotud nende gaaside ruumalaga. Näiteks kulgeb metaani (soogaasi) põlemine järgmise võrrandi järgi:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Arvestades seda, et kõikide gaaside gramm-molekulide ruumalad normaaltingimustes on 22,4 liitrit, võime koostada järgmise võrdlustabeli (vee mahtu temas ei näidata, sest et vesi on normaaltingimustes vedelik ja sellisena ei allu Avogadro seadusele):

Võrrand . . .	CH_4	+	$2O_2$	=	CO_2	+	$2H_2O$
Ainete kogus:							
a) g-molides .	1		2		1		2
b) grammides .	16		64		44		36
c) liitrites . .	22,4		44,8		22,4		—
d) kilomolides	1		2		1		2
e) kg-des . .	16		64		44		36
f) m^3 . . .	22,4		44,8		22,4		—

Kasutades neid võrdlusandmeid võib gaasidesse puutuvaid arvutusi teostada ruumalalistes ühikutes. Näiteks:

3. Leida, mitu liitrit süsihappegaasi tekib 200 g metaani põlemisel.

$$16 : 22{,}4 = 200 : x; \quad x = \frac{22{,}4 \cdot 200}{16} = 280 \text{ liitrit.}$$

4. Leida, mitu kuupmeetrit O_2 on tarvis 336 m^3 metaani põletamiseks.

$$22{,}4 : 44{,}8 = 336 : x; \quad x = \frac{336 \cdot 44{,}8}{22{,}4} = 672 \text{ } m^3.$$

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida väljendab molekulaarne valem?
2. Ütelda, mitu iga üksiku elemendi aatomit sisaldab $10Ca_3(PO_4)_2$.
3. Mitu gramm-aatomit väävlit sisaldub 10 g-molis alumiiniumsulfaadis $[Al_2(SO_4)_3]$?
4. Mitu grammi lämmastikku sisaldub 20 g-molis kaltsiumnitraadis, mille valem on $Ca(NO_3)_2$?

5. Ühele hektaarile tuleb anda 30 kg lämmastikku. Mitu kg järgmisi ühendeid (igaühte eraldi) on tarvis selleks otstarbeks võtta: salpeetrit ($NaNO_3$), ammooniumsulfaati [$(NH_4)_2SO_4$], kaltsiumtsüaanamiidi ($CaCN_2$), diammofossi [$(NH_4)_2HPO_4$], kusiainet [$CO(NH_2)_2$]?

6. 87 kg kaaliumsulfaati sisaldab 39 kg K, 16 kg S ja 32 kg O. Kirjutada kaaliumsulfaadi valem.

7. Kasutades alltoodud võrrandeid leida x-i märgitud kaal või ruumala ainetel, mis reaktsioonist osa võtavad.

a) $\overset{20\ g}{\overline{NaOH}} + HCl = \overset{x\ g}{\overline{NaCl}} + H_2O$

b) $\overset{40\ g}{\overline{CaCO_3}} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + \overset{x\ l}{\overline{CO_2}}$

c) $Fe_2(SO_4)_3 + \overset{200\ g}{\overline{3Ba(NO_3)_2}} = \overset{x\ g}{\overline{3BaSO_4}} + 2Fe(NO_3)_3$

d) $\overset{25\ g}{\overline{2KClO_3}} = 2KCl + \overset{x\ l}{\overline{3O_2}}$

8. Leida lihtsaim valem ainele, mis sisaldab 56,4% P ja 43,6% O.

9. Etüleengaas sisaldab 85,7% C ja 14,3% H. 1 liiter etüleeni kaalub normaaltingimustes 1,26 g. Leida etüleeni molekulaarvalem.

10. Leida 40 g lämmastikoksüüdi (NO) ruumala temperatuuril 27° C ja rõhu puhul 720 mm elavhõbedasammast.

11. Missuguse ruumalaga on temperatuuril 30° C ja rõhu puhul 740 mm Hg atsetüleen, mis eraldub 50 g kaltsiumkarbiidist (CaC_2) järgmise reaktsiooni kohaselt:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

IV peatükk.

Hapnik ja vesinik.

A. Hapnik ja oksüdeerumine.

§ 1. Hapniku leidumine. Hapnik on üks levinumaid elemente maakeral: ta moodustab 49% maakera koore kaalust (sisse arvatud ka hüdrosfäär ja atmosfäär). Hapnik on tähtsamate kivimite koostises: teda sisaldavad graniidid, savid, liiv, paas, kiltkivid jne. Vesi sisaldab 88,89% hapnikku. Hapnik kuulub ka nende ainete koostisse, millest koosnevad inimese keha, loomade kehad ja taimede kiud, moodustades enamiku (kuni 65%) elavate organismide kaalust. Suur kogus hapnikku on vabas olekus õhus: õhk sisaldab hapnikku 23% kaalu järgi või 21% ruumala järgi.

§ 2. Hapniku saamine. Hapniku saamiseks laboratooriumis kasutatakse tavaliselt bertolee soola ($KClO_3$) lagunemisreaktsiooni. Ta sisaldab 39,2 kaalu-% hapnikku ja hapnik eraldub temast soojendamisel. Reaktsiooni võrrand on:

$$\underset{\text{bertolee sool}}{2KClO_3} = \underset{\text{kaalium-kloriid}}{2KCl} + \underset{\text{hapnik}}{3O_2}$$

Bertolee sool laguneb raskesti. Selgub, et rea ainete lisamine bertolee soolale soodustab tema kiiremat ja täielikumat lagunemist. Sellisteks aineteks on mangaandioksüüd (MnO_2), liiv, Fe_2O_3 jne.

Mangaandioksüüdi osa on kerge selgitada järgmise katse abil. Kui katseklaasis soojendada puhast bertolee soola, siis eraldub hapnik aeglaselt, katseklaasi viidud hõõguv peerg ei löö põlema. Kui aga samasse katseklaasi visata veidi mangaandioksüüdi, muutub hapniku eraldumine intensiivsemaks. Katseklaasi viidud hõõguv peerg lööb heleda leegiga põlema. Katse teel on kindlaks tehtud, et mangaandioksüüdi juuresolekul alaneb ka

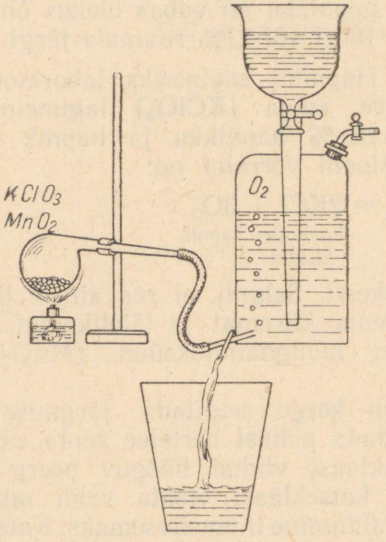
reaktsiooniks vajalik temperatuur: bertolee sool laguneb nõrgalt tema sulamistemperatuuril (370° C), mangaandioksüüdi juuresolekul toimub reaktsioon hästi juba temperatuuril 280° C.

Bertolee soola lagunemisreaktsiooni saaduste analüüs näitab, et mangaandioksüüd reaktsiooni jooksul ei muutu. Järelikult mängib see aine ainult oma juuresolekuga kasulikku osa bertolee soolast hapniku saamise reaktsioonis.

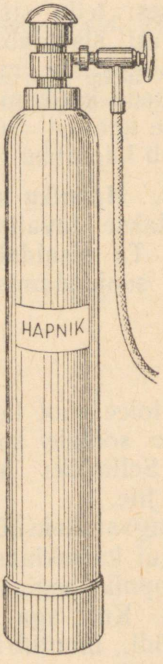
Aineid, mis oma juuresolekuga oluliselt mõjustavad reaktsiooni kiirust, ise aga jäävad reaktsiooni lõpuks muutumatuks, nimetatakse katalüsaatoriteks. Reaktsioone, mis toimuvad katalüsaatorite osavõtul, nimetatakse katalüütilisteks.

Vaadeldav bertolee soolast hapniku saamise reaktsioon mangaandioksüüdi osavõtul on katalüütiline.

Hapniku saamiseks asetatakse retorti bertolee soola ja mangaandioksüüdi segu. Retordi ots ühendatakse kummitoru abil klaastoruga, mis omakorda viiakse sisse veega täidetud gaasi-vastuvõtja alumisest avast (joon. 9). Retordi



Joon. 9. Hapniku saamine bertolee soolast.



Joon. 10. Hapniku metallballoon.

soojendamisel eraldub hapnik. Gaas, sisenedes gaasi vastuvõtjasse, surub sealt vee välja.

Et kasutada gaasi vastuvõtjasse kogunenud hapnikku, selleks valatakse tema lehtrisse vett ja avatakse mõlemad ülemised kraanid: vesi surub gaasi ülemise külgkraani kaudu vastuvõtjast välja.

Käesoleval ajal toodetakse hapnikku tehniliseks otstarbeks peaaegu eranditult õhust.

Valmis hapnik surutakse kompressori abil 100—150 at rõhu all erilistesse balloonidesse (joon. 10), milledes ta läheb tehasest tarbija kätte.

§ 3. Hapniku omadused. Hapniku valem on O_2. See näitab, et selle gaasi iga molekul koosneb kahest elemendi hapniku aatomist.

Füüsiliste omaduste poolest on hapnik värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Paksudes kihtides omandab ta sinaka värvuse. 1 liiter hapnikku kaalub normaaltingimustes (s. t. 0° C ja 760 mm rõhu juures) 1,43 g. Üks ruumala vett lahustab 0° juures 4 ruumala hapnikku, 20° juures aga 3 ruumala. Hariliku rõhu ja —183° C juures hapnik veeldub.

Vedel hapnik on helesinine vedelik, erikaaluga 1,124. Vedela hapniku jahutamisel vedela vesiniku joas (mille temperatuur on umbes —250° C) sai Dewar esimesena tahke hapniku helesinise, lumega sarnaneva massi näol. Tahke hapniku sulamistäpp on —218,9° C.

Keemiliselt on hapnik väga aktiivne: ta ühineb peaaegu kõikide tuntud lihtainetega. Tähtsamaks hapniku omaduseks on mitmesuguste ainete põlemise põhjustamine. Hõõguv peerg lööb hapniku atmosfääri viiduna heledalt põlema. See on hapniku iseloomustav tunnusmärk. Küünal, süsi, väävel, fosfor jne. põlevad hapnikus väga energiliselt. Ka terve rida metalle põleb hapnikus. Näiteks raudtraat, mis on õhu käes tuliseks aetud, põleb hapniku atmosfääri viiduna ragisedes ja heledaid sädemeid igale poole laiali pildudes. Toome mõnede lihtainete hapnikus põlemise reaktsioonide võrrandid ja põlemisproduktide nimetused.

1. Söe põlemine:

$$\underset{\text{süsi}}{C} + O_2 = \underset{\text{süsihappegaas}}{CO_2}$$

Kui purki, milles teostus söe põletamine, valada veidi läbipaistvat lubjavett ja seda loksutada, siis muutub ta sogaseks. Lubjavees lahustunud olekus sisalduva lubja koostis on

$Ca(OH)_2$. Süsihappegaasi toimel lubjasse [$Ca(OH)_2$] tekib valge aine koostisega $CaCO_3$ (kaltsiumkarbonaat):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

(Märk ↓ valemist paremal näitab, et antud aine kui lahustumatu sadestub lahusest välja.) Nii saab lubjavee abil avastada süsihappegaasi olemasolu.

2. Väävli põlemine:

$$\underset{\text{väävel}}{S} + O_2 = \underset{\text{vääveldioksüüd}}{SO_2}$$

3. Fosfori põlemine:

$$\underset{\text{fosfor}}{4P} + 5O_2 = \underset{\text{fosforhappe anhüdriid}}{2P_2O_5}$$

Fosforhappe anhüdriid eraldub fosfori põlemisel valge suitsu näol.

4. Magneesiumi põlemine:

$$\underset{\text{magneesium}}{2Mg} + O_2 = \underset{\text{magneesiumoksüüd}}{2MgO}$$

5. Raua põlemine:

$$\underset{\text{raud}}{3Fe} + 2O_2 = \underset{\text{rauatagi}}{Fe_3O_4}$$

§ 4. Hapniku tähtsus ja kasutamine. Hapnik on määratu tähtsusega reas looduses ja tehnikas teostuvates hapendumisprotsessides (hingamis-, mädanemis-, roostetamis-, põlemis- jt. protsessid). Ilma hapnikuta ei ole orgaaniline elu mõeldav. Ta kuulub taimorganismi ainete koostisse.

Hapnikku kasutatakse väga laialdaselt tööstuses, eriti kõrgete temperatuuride saamiseks. Selleks kasutatakse erilise konstruktsiooniga põleteid. Hapniku-atsetüleenileegi temperatuur ulatub 3000°-ni C, kuna hapniku-vesinikuleegi temperatuur on 2000° C ümber. Valgustusgaasi leek hapnikus annab 1600° C jne. Selle tõttu kasutatakse hapniku-atsetüleeni- (või vesiniku-) leeki metallide keevitamiseks ja lõikamiseks (autogeenne keevitus ja lõikamine).

Edasi kasutatakse hapnikku laialdaselt oksüdeerijana paljudes keemilistes reaktsioonides, klaasimassi sulatamisel ja valgendamisel jne. Lõpuks kasutatakse hapnikku arstiteaduses raskendatud hingamise puhul, kopsuhaiguste arstimisel jne.

§ 5. Põlemine ja oksüdeerumine. Reaktsioone, mille tulemusena tekivad mitmesuguste elementide ühendid hapnikuga, nimetatakse *oksüdeerumisreaktsioonideks* (hapendumisreaktsioonideks). Kui need reaktsioonid kulgevad kiiresti ja seejuures eraldub suuremal määral soojust ja valgust, siis neid nimetatakse *põlemiseks*.

Kaugeltki mitte iga oksüdeerumisprotsess ei ole põlemine. Paljud oksüdeerumisprotsessid kulgevad aeglaselt, mõnikord tunduva hulga niiskuse juuresolekul. Selliste oksüdeerumisprotsesside hulka kuuluvad hingamine, mädanemine, roostetamine.

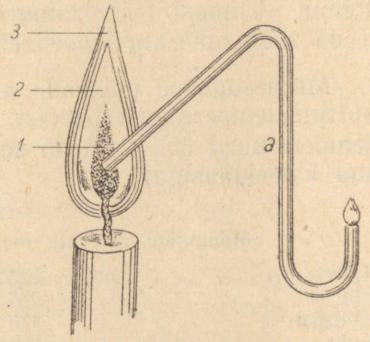
Olenevalt oksüdeeruva aine keemilisest koostisest võivad oksüdeerumisel tekkida mitmesugused ained. Näiteks küünla, puidu, turba, piirituse jne. koostisse kuuluvad teiste hulgas ka elemendid süsinik ja vesinik. Just selle tõttu esinevad nimetatud materjalide põlemisel teiste põlemisproduktide hulgas alati ka vesi (H_2O, vesinikoksüüd) ja süsihappegaas (CO_2, süsinikdioksüüd).

Kõik liitained, mis tekivad mitmesuguste elementide ühinemisel hapnikuga, kannavad üldnimetust „*oksüüd*" („hapend").

Oksüdeerumisprotsesside puhul eraldub soojust. Järelikult on need protsessid *eksotermilised*. Paljud täiesti oksüdeeritud ained on vastupidavad kõrgete temperatuuride mõjule, sest nad ei saa enam mingisugusel temperatuuril edasi oksüdeeruda. Sellised ained on tulekindlad. Nende hulka kuuluvad asbest, tellis, tsement ja rida teisi. Neid materjale kasutatakse tulekindlate ehitiste püstitamiseks.

§ 6. Leek. Mõningate ainete, näiteks fosfori, magneesiumi jt. ühinemisel hapnikuga tekib suurema või väiksema heledusega leek.

Selleks et vastata küsimusele, mis on leek ja milline on tema ehitus, vaatleme näitena küünla leeki. Küünla leegil, kui see põleb rahulikult, on koonuse kuju, milles saab eraldada kolme osa (joon. 11): sisemine tume osa — *1*, hele osa — *2* ja lõpuks välimine vähem hele osa — *3*. Kui leegi sisemisse ossa viia klaastoru (*a*) ots, siis seda toru läbivad aurud, mida võib toru teises otsas põlema süüdata. See katse tõestab, et küünla leegi



Joon. 11. Küünla leegi ehitus.

sisemine osa koosneb aurudest ja gaasidest, mis tekivad küünla sulanud materjalist (vahast, steariinist, parafiinist). Keskmine osa (*2*) koosneb hõõguvatest tahketest söeosakestest. Puutudes leegi pinnal kokku õhuhapnikuga, põlevad nad süsihappegaasiks (CO_2). See põlemine toimub välises leegi osas, millel on kõrgeim temperatuur.

Tahkete hõõguvate osakeste olemasolu leegi osas (*2*) on kerge tõestada järgmiselt: viime sellesse leegi ossa mingisuguse külma eseme (portselantassi, klaasi), — see kattub kohe tahmaga, mis pole muud kui suure peenusega süsi.

Mitmesuguste ainete põlemisel ei ole valguse eraldumine kaugeltki mitte ühesugune. Nii eraldub magneesiumi põlemisel palju valgust, vesinik aga põleb peaaegu värvuseta leegiga. Nagu selgub, oleneb leegi heledus temas olevatest tahketest hõõguvatest osakestest. Seda tõendab asjaolu, et heledaima leegi annavad need ained, mille põlemisel tekivad tahked ained. Nii tekib fosfori põlemisel fosforhappe anhüdriid (P_2O_5) — tahke aine, magneesiumi põlemisel — magneesiumoksüüd (MgO) — samuti tahke aine jne. Vesinik aga põleb värvuseta leegiga, kuna ainuke põlemisprodukt — vesi — on leegis gaasilisena. Põleva vesiniku leeki on kerge helendavaks teha. Selleks viime temasse mingisuguse tahke aine, näiteks tüki kustutamata lupja (CaO). Kustutamata lubi kuumeneb seejuures ja annab heledat valgust.

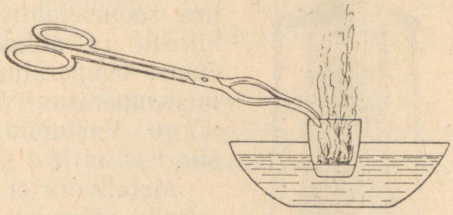
§ 7. Süttimistemperatuur. Põlemisel eralduv soojus soojendab põlemisprodukte kõrge temperatuurini. Peale selle peab selle soojuse arvel ka põleva aine pind õhuga kokkupuute kohal soojenema teatud kindla temperatuurini, millest allpool põlemist ei toimu. Viimast temperatuuri nimetatakse süttimistemperatuuriks. Teda saab määrata katselisel teel.

Mitmesugused põlevad ained erinevad omavahel järsult isesüttimistemperatuuri poolest. Valge fosfor näiteks süttib umbes temperatuuril 50° C (teda saab süttima panna sooja veega täidetud katseklaasiga).

Mõningate põlevate materjalide isesüttimistemperatuurid.

Turvas	umbes 225° C	Valgustusgaas	umbes 600° C
Puit	„ 295° C	Süsinikoksüüd	„ 650° C
Kivisüsi	„ 470° C	Metaan	„ 700° C
Koks	„ 700° C	Vesinik	„ 590° C
Petrooleum	„ 380° C		

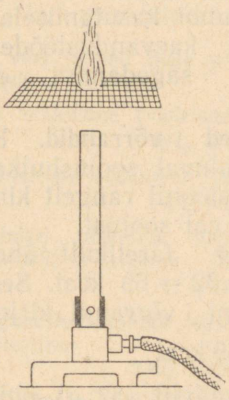
Põleva aine aurud süttivad neile lahtise tule lähendamisel tavaliselt palju madalamal temperatuuril. Nii näiteks süttivad petrooleumi aurud juba temperatuuril 45—50° C. Põlevatest aurudest võivad süttida ka põlevad ained ise. Aineid, mille aurude süttimistemperatuur on madal, nimetatakse tulekardetavateks. Tulekardetavad ained on eeter, bensiin, väävelsüsinik, atsetoon, petrooleum, piiritus jt.



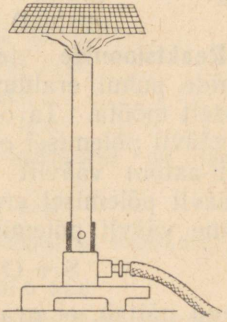
Joon. 12. Põleva tärpentini kustutamine jahutamisega.

Süttinud aine jätkab põlemist selle soojuse arvel, mis tema põlemisel eraldub.

Põlemisprotsessi on võimalik ka peatada, kui põleva aine temperatuuri ühel või teisel viisil alandada. Kui näiteks tärpentini põletada metallist tiiglis, siis selle tiigli külma vette asetamisel (joon. 12) jaheneb tärpentin alla süttimistemperatuuri ja põlemine katkeb. Põlev puit jaheneb veega



Joon. 13. Leek võrgu peal.

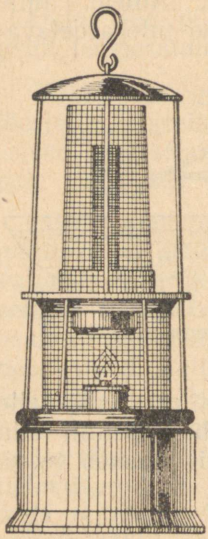


Joon. 14. Leek võrgu all.

ülevalamisel ja samaaegselt katkeb õhu juurdepääs. Küünla leegi kustutamine puhumise teel põhineb küünla põleva materjali jahutamisel süttimistemperatuurist madalama temperatuurini.

Põlevaid gaase või aurusid (näiteks piirituse auru) saab jahu-

tada metallvõrgu abil, milles kerge on veenduda järgmise katse abil. Teatud kaugusele põleti peale asetatakse metallvõrk ja süüdatakse võrgust läbi tulev gaas põlema. Võrk peab leegi kinni ja ei lase teda allapoole võrku (joon. 13). See on võimalik selle tõttu, et gaasi põlemisel eralduv soojus läheb võrgu soojendamiseks. Metalli hea soojusejuhtivuse tõttu levib soojus võrgus kiiresti ja antakse ümbritsevale õhule edasi. Gaasi temperatuur seejuures alaneb alla süttimistemperatuuri ja leek ei saa minna läbi võrgu. Vastupidi, kui gaas süüdata võrgu all, siis leek ei levi üles (joon. 14).



Joon. 15. Davy lamp.

Metallvõrk ei peata mitte ainult gaaside või aurude põlemist, vaid ka gaasi ja õhu segude plahvatusi. Sel põhimõttel on ehitatud eriline lamp, mida kasutatakse kaevandustes, kus plahvatuste hädaoht on eriti suur (Davy lamp, joon. 15). See on oma ülemises osas varustatud metallvõrguga. Põlevad gaasid võivad tungida läbi võrgu ja süttida lambi tulest. Plahvatus aga toimub ainult lambi sees ja ei levi väljapoole. Davy lambi kasutamisele võtmine suurendas tugevasti kaevandustööde ohutust (nüüd kasutatakse sagedamini elektervalgustust).

§ 8. Reaktsioonide termokeemilised võrrandid. Keemiliste reaktsioonide puhul eralduvat või neelduvat soojushulka on võimalik täpselt mõõta. Ta on igal reaktsioonil rangelt kindel. Näiteks 1 g väävli põlemisel eraldub 2156 cal soojust.

Gramm-aatom väävlit kaalub 32 g. Järelikult ühe gramm-aatomi väävli põlemisel eraldub $2156 \cdot 32 = 69$ kcal. Seda arvestades võime väävli põlemise reaktsiooni võrrandi kirjutada nii:

$$S + O_2 = SO_2 + 69 \text{ kcal}$$

See võrrand näitab, et gramm-aatom väävlit (32 g) ühineb põlemisel gramm-molekuli hapnikuga (32 g); reaktsiooni tulemusena tekib gramm-molekul vääveldioksüüdi (64 g), kusjuures eraldub 69 kcal soojust. Väävli põlemine on eksotermiline reaktsioon. Kui keemiline reaktsioon kulgeb soojuse neeldumisega, s. o. endotermiliselt, siis neelduva soojuse hulk kalorites kirjutatakse võrrandi paremale poolele märgiga „miinus". Näiteks ühe gramm-aatomi süsiniku ühinemisel kahe gramm-aatomi väävliga tekib

gramm-molekul väävelsüsinikku (CS_2), kusjuures neeldub 19,6 kcal soojust. Seda reaktsiooni saame väljendada järgmise võrrandiga:

$$C + 2S = CS_2 - 19{,}6 \text{ kcal}$$

Reaktsioonide võrrandeid, milles on ära näidatud mitte ainult reageerivad ained ja reaktsiooni produktid, vaid ka eralduva või neelduva soojuse hulk, nimetatakse termokeemilisteks võrranditeks.

Kui *A* ja *B* abil tähistada lähteaineid, *C* abil reaktsiooni produkti ja *q* abil reaktsioonil eralduvate (või neelduvate) kalorite arvu, siis võime termokeemilist võrrandit skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

eksotermiliste reaktsioonide puhul: $A + B = C + q$ kcal

endotermiliste reaktsioonide puhul: $A + B = C - q$ kcal

Seni me ei toonud reaktsioonide termokeemilisi võrrandeid. Sellest muidugi ei järgne, et ülalpool vaadeldud reaktsioonide puhul ei eraldunud või ei neeldunud soojust. Me ei märkinud reaktsiooni soojuslikku toimet ja ei märgi ka edaspidi seda lihtsustamise mõttes (tavaliselt kirjutatakse termokeemilisi võrrandeid siis, kui reaktsiooni soojuslik efekt omab erilist tähtsust).

Toome veel mõned meie poolt varem käsitletud reaktsioonivõrrandid koos nende soojusliku efektiga.

1. Vee tekkimine (vedelana) vesinikust ja hapnikust:
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kcal}$$
2. Väävelraua tekkimine väävlist ja rauast:
$$Fe + S = FeS + 23{,}1 \text{ kcal}$$
3. Süsiniku põlemine hapnikus, mille tulemuseks on süsihappegaasi (süsinikdioksüüdi) tekkimine:
$$C + O_2 = CO_2 + 96{,}7 \text{ kcal}$$
4. Magneesiumoksüüdi tekkimine magneesiumist ja hapnikust, s. o. magneesiumi põlemine:
$$2Mg + O_2 = 2MgO + 291{,}6 \text{ kcal}$$
5. Fosforhappe anhüdriidi tekkimine fosfori põlemisel hapnikus:
$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 + 740 \text{ kcal}$$
6. Punase elavhõbeoksüüdi lagunemine elavhõbedaks ja hapnikuks:
$$2HgO = 2Hg + O_2 - 43 \text{ kcal}$$

§ 9. Osoon. Osoon on sinaka värvusega, iseloomuliku lõhnaga gaas. Isegi osooni jälgi võib õhus tema lõhna järgi ära tunda. Vees lahustub ta vähe. Mõjub ärritavalt silmade, nina

jne. limanahale. Suuremates kogustes on mürgine. Väikestes kogustes, lisandina õhus, on ta kasulik (tapab õhus kahjulikke mikroorganisme). 1 liiter osooni kaalub 2,15 g, 1 liiter hapnikku — 1,43 g ja 1 liiter õhku — 1,293 g (normaaltingimustes). Järelikult on osoon 1,5 korda hapnikust ja 1,66 korda õhust raskem. Vedela osooni keemistemperatuur on —112° C. Temperatuuril —250° C osoon tahkub.

Väikesed osoonikogused tekivad looduslikes tingimustes pidevalt, eriti äikese ajal. Teatud hulk osooni tekib atmosfääris ka siis, kui suuremad kogused vett päikesekiirte mõjul kiiresti aurud. Edasi tekivad väikesed hulgad osooni vaikainete oksüdeerumisel. Viimase asjaoluga seletub peamiselt osooni olemasolu okaspuumetsade õhus, mille tõttu seal õhk on bakteritevaba ja eriti tervislik.

Kunstlikult võib osooni saada puhtast hapnikust, kui temas teostada vaikset elektri lahendust. Selleks kasutatakse erilisi seadmeid, mida nimetatakse osonaatoriteks. Mida madalam on katse teostamise temperatuur, seda rohkem sisaldab osonaatorist väljuv gaasisegu osooni: temperatuuril 22° C sisaldab see segu umbes 12% osooni, temperatuuril —24° C aga umbes 20%. Terves ulatuses ei õnnestu hapnikku osooniks muuta. Saadud osooni saab hapnikust eraldada sügavkülmutamise teel (kuni —200° C), kusjuures kogu segu veeldub. Kui saadud vedelikku lasta aeglaselt auruda, siis temperatuuril —183° C eemaldub ainult hapnik, kuna osoon jääb rukkilillesinise vedelikuna alles (osooni keemistemperatuur, nagu eespool nimetatud, on —112° C). Osooni molekul koosneb kolmest hapniku aatomist; tema valem on O_3. Osooni tekkimine hapnikust on endotermiline protsess:

$$3O_2 = 2O_3 - 68 \text{ kcal}$$

Soojendamisel 300°-ni C laguneb osoon täielikult, kusjuures tekib puhas hapnik:

$$2O_3 = 3O_2 + 68 \text{ kcal}$$

Keemiliselt toimelt on osoon väga tugev oksüdeerija: hõbe mustub osooni mõjul kiiresti, kattudes oksüüdiga (Ag_2O). Osooni atmosfääris toimub valgustusgaasi, tärpentini ja fosfori isesüttimine, kautšuk laguneb tükkideks. Osooni oksüdeeriv toime avaldub ka selles, et ta valastab paljusid värvaineid, nagu indigot, lakmust jt.

Osooni tugevasti avalduvad oksüdeerivad omadused on seletatavad järgmiselt. Osooni molekulid lagunevad aeglaselt ka harilikul temperatuuril, kusjuures tekib hapnik järgmise võrrandi järgi:

$$O_3 = O_2 + O$$

(O: aatomaarne hapnik)

Samaaegselt hapniku molekuli O_2 tekkimisega eralduvad ka üksikud hapniku aatomid, mis avaldavad suurt keemilist aktiivsust: oksüdeerivad metalle, valastavad värvaineid jne.

Aatomaarne hapnik läheb kaunis kiiresti üle molekulaarseks hapnikuks $O + O = O_2 + 117$ kcal/g-molile, kusjuures tema aktiivsus väheneb.

Elemendi eriline aktiivsus tema tekkimise momendil (seni, kui ta on üksikute aatomite näol) on peale hapniku kindlaks tehtud ka veel mõningatel teistel elementidel.

Osooni kui tugeva oksüdeerija omadustele on rajatud tema kasutamine kangaste pleegitamiseks, õlide, rasvade, siirupite valendamisel. Edasi kasutatakse osooni joogivee puhastamiseks haigusitekitavaist mikroorganismidest. Tema eelis teiste analoogiliste desinfitseerimisvahenditega võrreldes on selles, et ta teatud aja järel täielikult ära laguneb hapnikuks, kusjuures vette ei jää mingisuguseid soovimatuid lisandeid.

Hapniku ja osooni kui gaaside omaduste kirjeldusest selgub, et need kaks ainet teineteisest oluliselt erinevad. Samal ajal aga koosnevad nad ühest ja samast elemendist — hapnikust. Nii on siis osoon hapniku allotroopne kuju. Milles seisab selliste sügavate erinevuste põhjus hapniku ja osooni vahel? Nähtavasti selles, et hapniku molekul koosneb kahest ja osooni molekul kolmest hapniku aatomist (hapnikgaasi valem on O_2 ja osoonil O_3). Hapniku aatomite arvu muutumine aine molekulis ja nende omavaheline toime kutsuvad esile ainete omaduste olulise muutuse. Samuti seletab atomistlik-molekulaarne teooria allotroopianähtust ka paljudel teistel lihtainetel.

B. Vesinik ja redutseerumine.

§ 10. Vesiniku leidumine. Vesinik on tunduvates kogustes looduses levinud element. Üheks tähtsaimaks vesiniku ühendiks on vesi, milles vesinikku sisaldub kaaluliselt 11,11%. Peale selle on kõik taimed ja loomad ehitatud liitainetest, mille paratamatuks koosteosaks on vesinik. Põllupinnase huumus, mis koosneb pea-

miselt taimede surnud jäätmetest, sisaldab samuti vesinikku. Tunduvaid koguseid vesinikku leidub kivimites (hüdrosilikaadid), naftas, petrooleumis, kivisöes, turbas jne.

Vabas olekus esineb vesinik vulkaanilistes gaasides ja naftaallikate poolt väljaheidetavates gaasides. Atmosfäärilise õhu alumistes kihtides on vesinikku vähesel määral (keskmiselt 1 ruumala 100 000 ruumala õhu kohta).

Vesinik tekib mõningate orgaanilise aine bakteriaalsete lagunemisprotsesside puhul, kus õhu juurdepääs on takistatud. Selle tõttu võib teda sisalduda lisandina soolte gaasides, mädanemisel tekkivates gaasides jne.

§ 11. **Vesiniku saamine.** Vähesel hulgal vesiniku saamiseks laboratooriumis kasutatakse reaktsiooni happe ja metalli vahel. Harilikult võetakse selleks otstarbeks väävelhapet ja tsinki. Reaktsiooni võrrand on:

$$\underset{\text{väävelhape}}{H_2SO_4} + \underset{\text{tsink}}{Zn} = \underset{\text{tsinksulfaat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow$$

(märgi ↑ asetame edaspidi nende ainete valemite taha, mis reaktsioonil eralduvad gaasilistena).

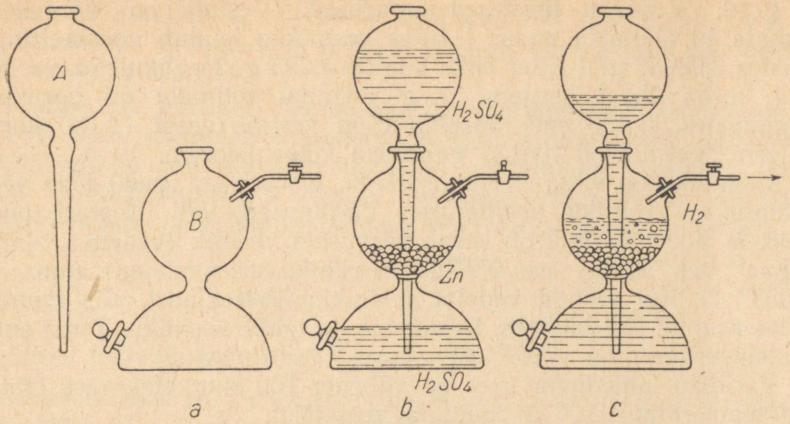
Vesinikku võib saada ka teiste hapete toimel mitmesugustesse metallidesse, näiteks:

$$\underset{\text{soolhape}}{2HCl} + \underset{\text{tsink}}{Zn} = \underset{\text{tsinkkloriid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow$$

$$\underset{\text{väävelhape}}{H_2SO_4} + \underset{\text{magneesium}}{Mg} = \underset{\text{magneesium-sulfaat}}{MgSO_4} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow$$

Vesiniku saamiseks laboratooriumides kasutatakse tavaliselt Kipp'i aparaati.

Kipp'i aparaat (joon. 16) koosneb kolmest kerast, mis on asetatud üksteise peale. Kaks alumist moodustavad ühe terviku. Ülemine koos pika toruga on lehtriks, millest hape antakse otse alumisse nõusse. Keskmisse kerasse satub hape järelikult alt. Joonisel 16 *b* on Kipp'i aparaat kujutatud koostatult. Metalliline tsink asetatakse keskmisse reservuaari. Kui kraan on kinni, siis hape ei saa tungida keskmisse reservuaari ja reaktsiooni ei toimu. Kui aga kraan avada, siis tungib hape ülemisest reservuaarist alumise kaudu keskmisse ja satub kontakti tsingiga. Algab reaktsioon, mille tulemusena läbi kraani voolab gaasiline vesinik (joon. 16, *c*). Vesinikuvajaduse möödumisel keeratakse kraan kinni, kusjuures reaktsioon happe ja tsingi vahel teatud aja jooksul jätkub. Et kogu seejuures eralduv vesinik jääb keskmisse reservuaari, siis ta hakkab rõhuma happele, mille tõttu hape lahkub keskmisest reservuaarist alumise kaudu ülemisse tagasi. Kontakt happe ja tsingi vahel katkeb ja katkeb ka reaktsioon. Kui uuesti vesinikku tarvis on, siis tarvitseb ainult kraan avada: hape liigub ülemisest reservuaarist läbi alumise uuesti keskmisse, satub kontakti tsingiga ja algab vesiniku eraldumine jne.



Joon. 16. Kipp'i aparaat.

Tehnikas saadakse tunduvad kogused vesinikku vee lagundamisel. Kui kõrgel temperatuuril lasta veeauru üle hõõguma aetud süte, siis vees sisalduv hapnik ühineb söega, kusjuures tekib süsinikoksüüd (CO, vingugaas). Vesinik eraldub seejuures samuti gaasilisena. Reaktsiooni võrrand on:

$$\underset{\text{vesi}}{H_2O} + \underset{\text{süsi}}{C} = \underset{\substack{\text{süsinik-}\\\text{oksüüd}}}{CO} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}$$

Tekkinud vesinik eraldatakse saadud gaasilisest segust.

Teine tehniline viis vesiniku saamiseks veest seisab selles, et veeaur lastakse kõrgel temperatuuril üle tulise raua, kusjuures tekivad vesinik ja rauatagi (Fe_3O_4). Võrrand:

$$3Fe + 4H_2O = \underset{\text{rauatagi}}{Fe_3O_4} + 4H_2\uparrow$$

Mõnikord saadakse vesinikku vee elektrolüütilisel lagundamisel. Seda protsessi saab skemaatiliselt kujutada võrrandiga:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

Vee lagundamine nõuab tunduvat elektrienergia kulu ja see viis on eelkirjeldatuist kallim. Arvestades vesiniku suurt tähtsust keemiatööstuses on käesoleval ajal suurt tähelepanu pööratud odavamate vesiniku allikate otsimisele ja eriti tema saamisele teiste tööstusharude jäätmetest. Selliseks allikaks on kivisöe koksistamise gaasid (vt. XVII peatükk). Need gaasid sisaldavad umbes 50% vesinikku.

§ 12. **Vesiniku füüsilised omadused.** Vesinik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. 1 liiter vesinikku kaalub normaaltingimustes 0,08987 g; 1 liiter õhku kaalub 1,293 g. Järelikult on vesinik 14,4 korda õhust kergem. 1 g vesiniku ruumala on normaaltingimustes 11 130 cm^3. Järelikult on vesinik veest 11 130 korda kergem. Vesinik on tuntud gaasidest kõige kergem.

Vesinikku on väga raske veeldada. Kaua aega peeti teda veeldamatuks. Vesiniku veeldamise tingimused leiti Dewari poolt 1898. a. Vedel vesinik on kerge värvuseta vedelik (vedela vesiniku erikaal vee suhtes on 0,070). Vesiniku keemistemperatuur on —253° C. Kui valada vedelat vesinikku katseklaasi, siis muutub selles asunud õhk tahkeks. Dewar sai ka tahke vesiniku. Tema sulamistemperatuur on —259° C.

Vesiniku lahustuvus vees on vähene: 100 ruumalas vees lahustub temperatuuril 0° 2 ruumala vesinikku.

§ 13. **Vesiniku keemilised omadused.** Vesinik põleb, kuid ei põhjusta põlemist. Nendes vesiniku omadustes võib veenduda järgmise katse abil. Täidame vesinikuga silindri ja viime sellesse aeglaselt traadile kinnitatud küünla. Kui küünal vesinikuga kokku puutub, süttib vesinik põlema. Küünla edasisel silindri sisemusse, s. t. vesiniku atmosfääri viimisel küünal kustub. Silindrist väljatoomisel võib küünla uuesti süüdata vesiniku leegist.

Kipp'i aparaadist väljuvat vesinikku võib põlema süüdata, kusjuures ta põleb kollaka leegiga (kollase värvuse annab leegile klaastoru ots; kui vesinikku lasta välja plaatinast valmistatud toru otsast, siis on leek värvuseta). Vesiniku leegi temperatuur on kõrge — umbes 1000° C õhus.

Vesiniku valem on H_2; selle gaasi molekul koosneb kahest elemendi vesiniku aatomist.

Vesiniku põlemisel õhus või hapniku atmosfääris tekib vesi vastavalt järgmisele võrrandile:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad (1)$$

Selles veenavad meid järgmised katsed.

1. Kui võtame täiesti kuiva silindri, täidame selle vesinikuga ja süütame viimase põlema, siis kattuvad silindri seinad sel määral, kuidas vesinik ära põleb, veetilkadega.

2. Kui õhus põleva vesiniku leegi sisse viia mingisugune külm ese, näiteks kolb, millest läbi voolab külm vesi, siis kondenseerub vesiniku põlemisel tekkiv veeaur ja tekkinud vett saab koguda.

Eespool märkisime, et elementide ühendid hapnikuga kannavad oksüüdide nimetust. Järelikult on vesi oma keemiliselt koostiselt vesiniku oksüüd.

Vesinik on harilikul temperatuuril väärisgaas. Temperatuuri tõusuga tema aktiivsus suureneb. Kõrgel temperatuuril omandab vesinik võime mõningatelt metallide oksüüdidelt hapnikku ära võtta. Näiteks kui lasta vesinik üle tulise vaskoksüüdi, siis viimase koostises olev hapnik ühineb vesinikuga võrrandi järgi:

$$\underset{\text{vaskoksüüd}}{CuO} + H_2 = Cu + H_2O \qquad (2)$$

Seejuures tekivad metalliline vask ja vesi.

See reaktsioon on redutseerumisreaktsioon (taandumisreaktsioon). Redutseerumisreaktsioon on järelikult oksüdeerumisreaktsiooni vastand: oksüdeerumisreaktsiooni puhul hapniku hulk aines kasvab, redutseerumisreaktsiooni puhul, vastupidi, väheneb.

Vaadeldes reaktsiooni (2) näeme, et vaskoksüüdi redutseerumise kõrval toimub ka vesiniku oksüdeerumine (vesinikust tekkis vesi ja viimane, nagu juba märgitud, on vesiniku oksüüd). Nii on üks ja sama reaktsioon vaskoksüüdi suhtes redutseerumisreaktsioon, vesiniku suhtes aga oksüdeerumisreaktsioon, kusjuures vesinik on redutseerijaks ja hapnik — oksüdeerijaks.

Sarnanevalt hapnikuga tuntakse ka aktiivset vesinikku, mille osakesed koosnevad üksikutest H aatomitest (atomaarne vesinik). Vesiniku aktiivne vorm esineb peamiselt tema tekkimise momendil. Viimasel ajal on õnnestunud aktiivset vesinikku saada tunduvas kontsentratsioonis.

Aktiivne vesinik on suure redutseerimisvõimega: ta redutseerib paljude metallide oksüüde kuni metallini, muudab väävli väävelvesinikuks (H_2S), külmalt ühineb hapnikuga ja teiste elementidega.

Vesiniku aatomite ühinemisel molekulideks, s. t. reaktsioonil $H + H = H_2$ eraldub 103 kcal soojust 1 g-moli H_2 kohta.

Molekulaarse ja üksikute aatomitena esineva vesiniku erinevas toimes saame veenduda järgmise katse abil. Kahte silindrisse valatakse väävelhappega hapustatud kaaliumpermanganaadi lahust. Ühes silindris olevast lahusest lastakse läbi gaasilist vesinikku Kipp'i aparaadist, teise jaoks saadakse vesinik silindris eneses. Selleks visatakse teise silindrisse paar tükikest tsinki. Esimeses silindris mõjub kaaliumpermanganaadile gaasiline (molekulaarne) vesinik. Isegi mitmetunnise sellise vesiniku läbilaskmise järel ei ole lahuse värvuses

mingisugust muutust märgata. Samal ajal aga teises silindris mõjub kaaliumpermanganaadile aktiivne vesinik (mis tekkis samas silindris väävelhappe toimel tsingisse) ja lilla värvus kaob varsti.

§ 14. Vesiniku kasutamine. Oma kerguse tõttu kasutatakse vesinikku laialdaselt õhupallide ja dirižaablite täitmiseks. Selleks otstarbeks kasutamisel aga on suureks puuduseks vesiniku kerge süttivus. Selle tõttu kasutatakse nüüd õhupallide täitmiseks süttimiskindlat vesiniku ja heeliumi segu (heelium ei põle üldse). Tunduvad kogused vesinikku kulutatakse kõrgete temperatuuride saamiseks (vesiniku-hapnikuleek). Vesiniku abil muudetakse vedelad rasvad väärtuslikumateks tahketeks rasvadeks. Seda protsessi nimetatakse rasvade hüdrogeenimiseks (vesiniku ladinakeelsest nimetusest *Hydrogenium*). Edasi leiab vesinik laialdast kasutamist kunstliku vedelkütuse valmistamisel kivisöest. Selleks mõjustatakse kivisütt temperatuuril 450—500° C ja suure rõhu all vesinikuga, mille tulemusena saadakse produkt, mis on loodusliku nafta sarnane. Sellest kunstlikust naftast võib saada bensiini, petrooleumi, määrdeõlisid ja teisi saadusi, nagu looduslikustki naftast.

Lõpuks on vesinik käesoleval ajal omandanud suure tähtsuse lämmastikutööstuses. Õhulämmastik ühendatakse tema kasutamiseks esialgu keemiliselt vesinikuga, kusjuures saadakse ammoniaak (NH_3). Viimane töödeldakse reaks väärtuslikeks väetusaineteks ja teisteks saadusteks, milledel on tööstuslik, põllumajanduslik ja riigikaitseline tähtsus.

Laboratoorsed tööd.

4. töö. Hapniku saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Bertolee soola pulber, mangaandioksüüd, tükk sütt traadi küljes, väävel, fosfor, peerud, lubjavesi.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaas gaasi ärajuhtimise toruga, vann või kristallisaator, 3 silindrit või purki ja klaasplaadid nende katmiseks, lusikad põletamiseks, statiiv klambriga, põleti, katseklaasid, katseklaasi hoidjad.

Töö teostamise kord:

a) Mangaandioksüüdi osa selgitamine.

1. Katseklaasi põhja puistata veidi bertolee soola ja asetada katseklaas puidust hoidjasse. Ettevaatliku soojendamisega ajada bertolee sool sulama.

2. Niipea kui sulanud bertolee soolas hakkavad tekkima väikesed mullikesed (mille?), lasta katseklaasi peaaegu kuni bertolee soolani hõõguv peerg. Kas peerg lööb põlema? Kas tekkis palju hapnikku katseklaasis?

3. Võtta peerg katseklaasist välja ja puistata sinna veidi mangaandioksüüdi pulbrit. Mis toimub seejuures katseklaasis?

4. Pärast mangaandioksüüdi juurdelisamist lasta katseklaasi hõõguv peerg. Kas ta lööb põlema? Kas on suur vahe peeru põlemahakkamisel enne ja pärast mangaandioksüüdi juurdelisamist?

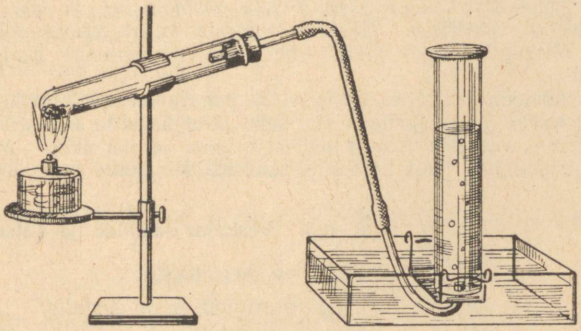
5. Teostatud katsete põhjal teha järeldus mangaandioksüüdi osa kohta bertolee soola lagunemisreaktsioonis.

b) Hapniku saamine bertolee soolast.

1. Valmistada segu, mis koosneb 10 kaaluosast bertolee soolast ja 1 kaaluosast mangaandioksüüdist.

Märkus. Bertolee sool on aine, mis nõuab ettevaatlikku käsitsemist: vähimgi põlevate ainete lisand (näiteks paberitükikesed, süsi, väävel jne.) võib hõõrumisel, eriti aga soojendamisel esile kutsuda tugeva ja hädaohtliku plahvatuse. Seepärast on tarvis töötada ainult täiesti puhta bertolee soolaga. Tema käsitsemisel tuleb olla ettevaatlik ja hoida teda puhtana (mitte hõõruda paberil, uhmris mitte hõõruda korraga suuri koguseid jne.). Bertolee sool on mürgine.

2. Koostada seadis, mis on kujutatud joonisel 17. Kontrollida, kas ta „peab".



Joon. 17. Seadis hapniku saamiseks.

3. Puistata katseklaasi mitte üle kolmandiku tema mahust bertolee soola ja mangaandioksüüdi segu ning pigistada katseklaas statiivi klambrisse peaaegu horisontaalasendisse. Katseklaasile koputamisega jaotada selles olev segu võimalikult ühtlase õhukese kihina katseklaasi seinale. Gaasi ärajuhtimise toru ots viia veega täidetud vanni. Täita silindrid veega ja paigutada nad lahtise otsaga vette nii, et vesi neist välja ei voolaks.

4. Viia gaasi ärajuhtimise toru ots esimese silindri alla ja soojendada ettevaatlikult katseklaasis olevat segu, soojendamise intensiivsust järjest suurendades.

5. Niipea kui silinder on täitunud hapnikuga, viia gaasi ärajuhtimise toru ots järgmise silindri alla, eelmine aga katta siinsamas vee all klaasplaadiga ja tõsta ta veest välja. Nii toimetada seni, kuni kõik silindrid on hapnikuga täidetud.

6. Kui niiviisi on kõik kolm silindrit hapnikuga täidetud, siis tuleb alguses gaasi ärajuhtimise toru veest välja võtta ja alles siis lõpetada soojendamine (mispärast?).

Märkus. Mõnikord on saadav gaas segatud valge suitsuga. See on tunnusmärgiks, et bertolee sool või mangaandioksüüd ei olnud küllaldaselt puhas. Tavaliselt kaob see valge suits varsti ära (lahustub vees).

7. Joonestada seadis laboratoorsete tööde vihikusse. Lühidalt kirjeldada teostatud katset ja kirjutada bertolee soola lagunemisreaktsiooni võrrand, kusjuures reaktsiooni produktideks on hapnik ja kaaliumkloriid.

c) Katsed hapnikuga.

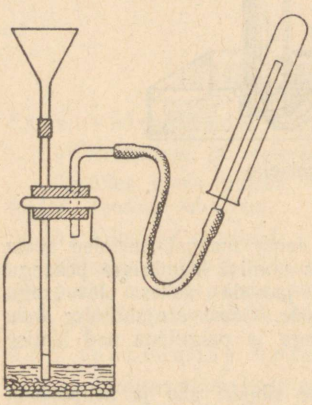
1. Ühte silindrisse lasta hõõguv peerg. Mis toimub? Võtta peerg kiiresti välja. Samasse silindrisse lasta traadi otsa kinnitatud hõõguv söetükike. Mis toimub? Kui söe põlemine lõpeb, tõsta traat ülejäänud söega välja ja valada silindrisse lubjavett ning loksutada. Mis toimub lubjaveega? Missuguse gaasi olemasolu silindris tõestub katses lubjaveega?

Kirjutada reaktsiooni võrrand. Mida kujutab enesest tekkinud soga keemiliselt koostiselt? Tuua valem.

2. Kirjutada võrrand, millé järgi toimub söe põlemine hapnikus.

3. Võtta põletamislusikasse veidi väävlit, süüdata see ja viia kiiresti teise hapnikuga täidetud silindrisse. Kas on märgata vahet väävli põlemisel õhus ja hapnikus? Missugune gaas tekib selle katse tulemusena? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

4. Teise põletamislusikasse panna veidi punast fosforit, süüdata see põletil ja vaadata, kuidas põleb fosfor õhus, selle järel lasta ta kiiresti kolmandasse hapnikusilindrisse. Võrrelda fosfori põlemist õhus ja hapnikus. Mida kujutab enesest valge suits, mis tekib fosfori põlemisel? Kirjutada reaktsiooni võrrand.



Joon. 18. Vesiniku saamise seadis.

5. töö. Vesiniku saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Granuleeritud tsink, lahjendatud (1 : 6) väävelhape, vaskoksüüd, kuiv tsinksulfaat, vasksulfaadi lahus.

b) Nõud ja seadised:

Vesiniku saamise seadis (joon. 18), katseklaasid alusel, filtrimisseade, portselankauss, kolmjalg võrguga, põleti, klaaspulk, klaastoru (vaskoksüüdi redutseerimiseks).

Töö teostamise kord:

a) Vesiniku saamine ja tema puhtuse proov.

1. Seadise purki (joon. 18) panna paar tükikest tsinki, purk hästi kinni korkida korgiga, mida läbivad pikk lehter ja gaasi ärajuhtimise toru.

2. Läbi lehtri valada purki väävelhapet. Hapet tuleb valada niipalju, et lehtri alumine ots oleks happe sees (mispärast?). Kui teatud aja järel vesiniku eraldumine on siiski nõrk, tuleb samasse lehtrisse juurde valada paar tilka vasksulfaati ja loksutada.

3. Eralduvat vesinikku tuleb proovida õhu puudumise suhtes. Selleks asetada gaasi ärajuhtimise toru otsale katseklaas, hoida seda seal pool minutit ja siis klaasi torult ära võttes ning teda mitte ümber pöörates viia katseklaasi suudme juurde põlev peerg. Kui vesinik on õhuvaba, siis ta süttib põlema kerge heliga „p-pa". Kui aga vesinikus on veel õhku, siis süttib ta suurema või väiksema vilega. Sellist katset korrata seni, kuni on tekkinud täielik veendumus, et vesinik on õhuvaba.

4. Pärast seda kui õhk on seadisest täielikult välja tõrjutud (vesiniku ja õhu segu võib kardetavalt plahvatada), võib seadisest väljavoolavat vesinikku põlema süüdata. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

5. Viia vesiniku leegisse külm ese (külma veega täidetud ja väljastpoolt hoolikalt kuivatatud kolb). Mis toimub?

b) Vaskoksüüdi redutseerimine vesinikuga.

1. Asetada mõned tükid vaskoksüüdi klaastorusse. Vesiniku saamise seadise kummitoru otsast võtta klaastoru ära ja asetada sinna vaskoksüüdiga laetud toru. Veenduda seadisest väljuva vesiniku puhtuses.

2. Soojendada vaskoksüüdi põletiga. Jälgida värvuse muutumist. Mis toimub vaskoksüüdiga? Mispärast ilmus torusse niiskus?

3. Kirjutada reaktsiooni võrrand, mille järgi toimub vaskoksüüdi redutseerimine vesiniku poolt.

c) Tsinksulfaadi eraldamine.

1. Kui reaktsioon tsingi ja väävelhappe vahel on lõppenud (peab olema tsingi ülihulk), siis osa lahust vesiniku saamise seadisest filtrida portselankaussi.

2. Kausis olev lahus kuivaks aurutada ja lasta jahtuda. Missugune aine tekkis?

3. Kirjutada väävelhappe ja tsingi vahelise reaktsiooni võrrand.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas saadakse hapnikku laboratooriumides ja tehnikas?

2. Missuguses õhus, kas sisse- või väljahingatavas, sisaldub rohkem hapnikku?

3. Mis on katalüsaator?

4. Kas oksüdeerumisprotsessid on eksotermilised või endotermilised?

5. Mis on oksüüdid?

6. Kirjutada reaktsiooni võrrand, mille järgi toimub hapniku saamine bertolee soolast. Võrrandi järgi arvutada, mitu grammi ja liitrit hapnikku võib saada 24,5 g bertolee soolast.

7. Mis on osoon?

8. Missugused iseärasused on aktiivsel (atomaarsel) hapnikul?

9. Mis on süttimistemperatuur?

10. Missuguste ainete hulka kuuluvad hapnik ja vesinik, kas liht- või liitainete hulka?

11. Kuidas saadakse vesinikku laboratooriumis ja tehnikas?
12. Nimetada tähtsamad vesiniku füüsilised ja keemilised omadused.
13. Mis on aktiivne (atomaarne) vesinik ja milles seisavad tema iseärasused?
14. Kirjutada reaktsiooni võrrand, mille järgi toimub vesiniku saamine väävelhappe toimel tsingisse. Võrrandi järgi arvutada, mitu g tsinki on tarvis võtta: a) 12 g vesiniku, b) 20 liitri vesiniku saamiseks.
15. Mis on oksüdeerumine ja redutseerumine?
16. Nimetada vesiniku ja hapniku tähtsamad kasutusalad.
17. Söe põlemise reaktsiooni termokeemilise võrrandi $C + O_2 = CO_2 + 96{,}7$ kcal järgi arvutada, mitu kcal eraldub 100 kg söe põlemisel, mis sisaldab 10% põlematuid lisandeid, tingimusel, et nende lisandite soojendamiseks ei kulutata praktiliselt soojust.

V peatükk.

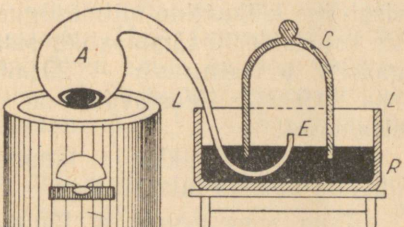
Õhk.

§ 1. Õhk gaaside seguna. Fakt, et õhk on gaaside segu, määrati kindlaks XVIII sajandi lõpul. Prantsuse teadlane Lavoisier tegi esimesena kindlaks õhu peamised koosteosad — hapniku ja lämmastiku. Ta määras ligikaudselt ka nende gaaside koguselise suhte õhus, ja nimelt: 4 ruumala lämmastiku kohta 1 ruumala hapnikku.

1775. a. teostas Lavoisier järgmise katse (joon. 19). Retorti *A* oli valatud teatud hulk elavhõbedat. Retordi ots *E* oli viidud vanni *LL* valatud elavhõbedast läbi kupli *C* alla. Kuplis sisaldus kindel ruumala õhku. Elavhõbedat retordis *A* soojendati sõepannil. Soojendamisel ühines elavhõbe õhuhapnikuga, moodustades elavhõbeoksüüdi võrrandi järgi:

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

elavhõbe hapnik elavhõbeoksüüd



Joon. 19. Lavoisier' katse.

Katse vältas 12 päeva. Selle ajavahemiku jooksul oli kogu kupli *C* all olnud hapnik täielikult ära tarvitatud. Selle tagajärjel tõusis elavhõbe vannist *LL* kuplisse *C* umbes kolmandiku võrra õhu ruumalast. Edaspidisel elavhõbeda soojendamisel õhu ruumala kupli all enam ei muutunud. Kupli alla jäänud gaas ei põhjustanud põlemist ega soodustanud hingamist: hiir lämbus temas ja põlev küünal kustus. Lavoisier andis sellele ainele nimeks „azoot" (kreeka keelest — „elutu").

Katse juures tekkinud punase elavhõbeoksüüdi Lavoisier eraldas, asetas selle väikesse retorti ja kuumutas. Selle tulemusena lagunes nimetatud aine elavhõbedaks ja hapnikuks järgmise võrrandi järgi:

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

elavhõbe- oksüüd elavhõbe hapnik

Eralduva gaasi kogus Lavoisier nõusse vee peale. Selgus, et oli saadud niisama palju hapnikku, kui palju vähenes õhu ruumala kuni *C* all elavhõbeda kuumutamisel. Kirjeldatud katse andmete alusel tegi Lavoisier oma järelduse õhu koostise kohta.

Järelduse õigsust õhu koostise kohta tõestati ka vastupidise katsega: hapnik- ja lämmastikgaasi segu samas ruumalalises suhtes, nagu selle kindlaks määras Lavoisier, s. t. 4 ruumala lämmastikku pluss 1 ruumala hapnikku osutus põhiliselt identseks õhuga.

Seda, et õhk ei ole keemiline ühend, vaid m e h a a n i l i n e s e g u, tõestavad järgmised andmed.

1. Kõik õhu koostisse kuuluvad gaasid säilitavad oma füüsilised ja keemilised omadused.
2. Õhu koostisse kuuluvate gaaside segamisel vastavas koguselises vahekorras ei ole märgata keemilise reaktsiooni tunnusmärke; saadud segu on õhuga täiesti sarnane.
3. Õhu üksikud koosteosad lahustuvad vees erinevalt (hapnik lahustub vees paremini kui lämmastik).
4. Vedela õhu aurumisel algul eemaldub lämmastik, kuna järelejääv vedelik järk-järgult rikastub hapnikuga, kusjuures vedela õhu koostis ei allu koostise püsivuse seadusele.
5. Käesoleval ajal on täpselt kindlaks määratud lämmastiku sisalduse kõikumine mitmesugustes maakera osades. Näiteks Pariisis konstateeriti lämmastiku sisaldust õhus (vabastatud süsihappegaasist ja veeaurust) — 20,960% ruumalaliselt, Bostonis (USA) — 20,932%. Vastavalt on teatud kõikumised ka hapniku sisalduses.
6. Õhu hapnikku ja lämmastikku saab teineteisest eraldada lihtsate füüsika meetoditega.

Kaua aega arvati, et lämmastik ja hapnik on ainukesed õhu koosteosad. 1892. a. juhtis inglise õpetlane Rayleigh tähelepanu faktile, mis näis tol ajal seletamatuna: õhust saadud 1 liitri lämmastiku kaal erineb lämmastikuühendite lagundamisel saadud 1 liitri lämmastiku kaalust: esimesel juhul saadi kaaluks 1,2565 g ja teisel juhul 1,2507 g. See asjaolu sundis tunnistama, et õhust saadav lämmastik ei ole keemiliselt puhas aine, vaid ta on segatud teise (ühe või mitme) gaasiga, mille erikaal on suurem. Rayleigh' ja Ramsay uurimised viisid terve rühma õhus sisalduvate gaaside avastamisele, mis olid üksteisega väga sarnased. Kõik nad osutusid keemiliselt mitteaktiivseteks, mille tõttu neid nimetati v ä ä r i s g a a s i d e k s. Väärisgaaside rühma kuuluvad heelium, argoon jt. (neid gaase vaatleme pikemalt §-s 4).

Lämmastiku sisaldus õhus, mille Lavoisier, Dumas ja teised teadlased leidsid olevat 79%, tuli nüüd täpsustamisele: 78% lämmastikku ja 1% väärisgaase.

Õhu koostis (vabastatuna süsihappegaasist ja veeaurust) on kaasaegsete andmete kohaselt järgmine:

	Protsendid kaalu järgi	Protsendid ruumala järgi
Lämmastik (N_2)	75,55	78,05
Hapnik (O_2)	23,15	21 00
Väärisgaasid	1,30	0,95

Peale ülalnimetatud gaaside kuuluvad õhu koostisse veel süsihappegaas ja veeaur. Süsihappegaasi sisaldus õhus on keskmiselt 0,03% ruumalaliselt, s. t. 10000 liitri õhu kohta on 3 liitrit CO_2.

Süsihappegaasi kogus võib mitmesugustel põhjustel kõikuda (näiteks suure hulga inimeste pikemaaegsel viibimisel halvasti ventileeritud ruumides võib süsihappegaasi sisaldus õhus 5—6-kordselt tõusta). Süsihappegaasi sisaldumisel õhus üle 1,0% on raske hingata.

Veeauru kogus õhus allub suurtele kõikumistele; ta oleneb õhu temperatuurist, suurte veekogude lähedusest ja teistest põhjustest. Meie laiuskraadidel kõigub õhu veeauru sisaldus 0,2—2,5% kaalu järgi.

Edasi kuuluvad õhu koostisse väga väikestes kogustes veel mõned teised gaasid, näiteks vesinik (H_2) (umbes 0,001%), ammoniaak (NH_3), osoon (O_3) jt. Õhku satub ka rida gaasilisi ja aurutaolisi lisandeid: väävelvesinik (H_2S) tunduva hulga orgaaniliste masside mädanemisel, metaan (CH_4), vääveldioksüüd (SO_2) jt.

Peale gaasiliste ainete sisaldab õhk mehaanilisi lisandeid mitmesuguse keemilise koostisega mineraalse (anorgaanilise) ja orgaanilise päritoluga tolmu näol. Tolmu näol esinevad tahm, mitmesugused soolad (näiteks pisimad keedusoola kristallikesed mere läheduses), mineraalide pisiosad jne.

Erilise tähtsusega on õhus leiduvad mikroorganismid (bakterid, eosed jne.), mis põhjustavad mitmesuguseid mädanemis-, käärimis- jne. protsesse, samuti aga ka rida loomade ja taimede haigusi. Õhuvoolustega kantakse mikroorganismid suurtele kaugustele.

Mikroorganismide hulk õhus kõigub tunduvates piirides — nullist (mere- ja mäestikuõhk) kuni saja tuhandeni ja üle selle ühe cm^3 kohta (prügikastid). Pärast vihma on õhk puhtam, sest tolm ja bakterid viiakse õhust vihmapiiskadega kaasa.

§ 2. **Õhu füüsilised omadused ja tähtsus.** Füüsilistelt omadustelt on õhk läbipaistev, värvuseta ja lõhnata gaas. Paksudes kihtides on ta sinaka värvusega. 1 liiter veeaurust ja süsihappegaasist vabastatud õhku kaalub 0° C ja 760 mm rõhu juures (s. t. normaaltingimustes) 1,2926 g. Järelikult on õhk 14,4 korda vesinikust raskem ja 773 korda kergem veest, mille temperatuur on 4° C.

Vedela õhu keemistemperatuur on —192° C, vedela lämmastiku oma —195,7° C ja hapnikul —183° C; järelikult asub vedela õhu keemistemperatuur kahe põhimise õhu koostisse kuuluva gaasi keemistemperatuuri vahel.

Õhu tähtsus on üldtuntud. Õhk on see keskkond, milles kulgevad põhimised eluprotsessid. Õhk on vajalik loomade ja taimede hingamiseks, samuti aga ka põlemisprotsessideks.

Vees lahustunud õhuhapnikku kasutatakse kalade ja veetaimede hingamisprotsessis. Tungides maapinda kindlustab hapnik surnud orgaanilise aine bakteriaalsete lagunemisprotsesside toimumist koos taimedele toitumiseks otseselt kättesaadavate ühendite tekkimisega (mineraliseerimisprotsess). Õhk (koos veega) etendab suurt osa kivimite lagunemisprotsessides (porsumine), järelikult ka põllumulla tekkimises.

Õhu lämmastik aeglustab oma inertsuse tõttu oksüdeerumisprotsesside kiirust ja ulatust looduses. Õhus leiduv süsihappegaas on ainukeseks taimede süsinikuga toitumise allikaks, millest pikemalt räägime XVII peatükis.

§ 3. **Õhu kasutamine.** Maakera atmosfäär sisaldab määratu suuri hapniku, lämmastiku, argooni ja teiste gaaside tagavarasid. Maakera gaasilise kesta (atmosfääri) üldine kaal väljendub ligikaudsete arvutuste järgi arvuga 5 500 000 000 000 000 tonni, mis kaalult vastaks vasetükile ruumalaga 600 000 m³.

Kui õhu üksikute koosteosade koguseid väljendada kaaluühikutes, siis saaksime järgmised ligikaudsed arvud (tonnides):

Lämmastikku	4 000 000 000 000 000
Hapnikku	1 300 000 000 000 000
Argooni	65 000 000 000 000
Süsihappegaasi	300 000 000 000

See näitab meile kõige rikkalikumaid, praktiliselt ammutamatuid lämmastiku, hapniku, argooni ja süsihappegaasi tagavarasid õhus. Käesoleval ajal kasutatakse õhku toorainena keemiatööstuses.

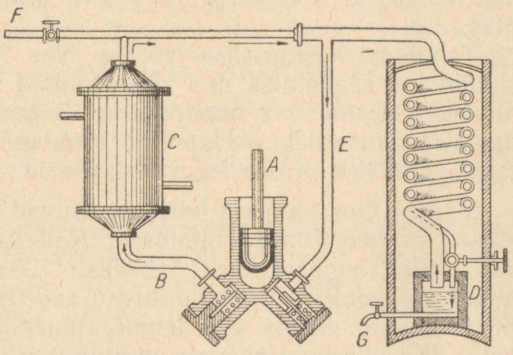
Enne teisi õhu koosteosi leidis tööstuslikku kasutamist hapnik, millest rääkisime IV peatükis. Õhu lämmastikku kasutatakse käes-

oleval ajal rea saaduste valmistamiseks, milledel on rahvamajanduslik ja riigikaitseline tähtsus (lämmastikhape, väetusained, lõhkeained jne.). Õhu lämmastiku kasutamist keemiatööstuses käsitleme pikemalt XV peatükis.

Edasi leidis tehnilist kasutamist vedel õhk. Vedela õhu saamine ei tekita käesoleval ajal raskusi ja teda toodetakse tööstuslikult.

Selleks otstarbeks ehitatud külmutusmasinate oluliseks osaks on kaks spiraaltoru, mis on asetatud teineteise sisse (joon. 20).

Kolviga *A* surutakse õhk kokku kuni 200 at ja ta läheb toru *B* kaudu jahutajasse *C*, kus ta jää ja soola seguga jahutatakse umbes —20°-ni C. Kokkusurutud ja jahutatud õhk läheb jahutajast toru kaudu sisemisse spiraaltorusse. Läbi spiraaltoru jõuab õhk alumisse ruumikamasse kambrisse *D*, kus ta paisub. Seejuures tema rõhk väheneb umbes 20 at-ni, mille tagajärjel ta jahtub kuni —60°-ni C. Jahutatud õhk tõuseb välimist spiraaltoru mööda üles, jahutades omakorda uut suruõhu kvantumit, mis liigub sisemist spiraaltoru mööda alla. Üles liikuv õhk imetakse kolvi *A* poolt toru *E* kaudu uuesti ringkäiku. On selge, et iga uue ringkäiguga õhk jaheneb ikka rohkem ja rohkem, kuni saavutab oma veeldumistemperatuuri. Õhu tagavara külmutusmasinas täiendatakse kraani *F* kaudu. Valmis vedel õhk lastakse kraani *G* kaudu välja.



Joon. 20. Vedela õhu saamiseks kasutatava masina skeem.

Kirjeldatud vedela õhu saamise seadeldis konstrueeriti Linde poolt 1902. a. (Linde masin). Selle tegevus põhineb reaalsete gaaside omadusel paisumisel jahtuda (Joule-Thomsoni efekt). G. Claude (1902) kasutas oma seadeldises õhu kahekordse paisumise põhimõtet, millega ta tõstis masina kasutegurit (1 liitri vedela õhu tootmiseks vajatakse Linde seadeldise puhul 1 kWh energiat, Claude'i seadeldise puhul — 0,86 kWh). Heilandi meetod on Linde ja Claude'i meetodi kombinatsioon. Töötavad aga ka teised vedela õhu tootmise seadeldised.

Vedel õhk on helesinine vedelik.

Vedela õhu koostis on muutuv. Et lämmastiku keemistemperatuur (—195,7° C) on madalam kui hapniku oma (—183° C), siis vedel õhk rikastub võrdlemisi kiiresti hapnikuga. Keev vedel õhk sisaldab kaalu järgi umbes 54% hapnikku (atmosfääri õhk, nagu mainitud, sisaldab 23,15%).

Kui vedel õhk muutub gaasiliseks, siis toimub see muutumine järk-järgult, olenevalt koosteosade keemistemperatuurist. Vedel

lämmastik keeb temperatuuril —195,7° C. Järelikult muutub tema kõigepealt gaasiks. Hapnik keeb temperatuuril —183,0° C; ta on teine vedelast õhust eralduv produkt. Süsihappegaasi ja vee keemistemperatuur on palju kõrgemad. Selle tõttu ei saa need ained mõju avaldada hapniku eraldumisele lämmastikust.

Sellisel viisil saadaksegi vedelast õhust tehniliselt hapnikku ja lämmastikku.

Ühe aine teisest eraldamise meetodit, mis põhineb keemistemperatuuride erinevusel, nimetatakse fraktsioneerivaks destillatsiooniks.

Tehnikas kasutatakse vedela õhu fraktsioneerivaks destillatsiooniks eriseadeldisi, mis võimaldavad saada ülimalt 1—2% lämmastikku sisaldavat hapnikku ja ülimalt 1—2% hapnikku sisaldavat lämmastikku. Hapniku eraldamisel lämmastikust eraldatakse erivastuvõtjasse ka väärisgaasid.

Vedela õhu temperatuuril muutuvad järsult ainete paljud füüsilised ja keemilised omadused. Näiteks piiritus ja eeter muutuvad sellel temperatuuril tahkeks. Elavhõbe muutub taotavaks metalliks, tsink ja tina muutuvad rabedaks. Seatinast kelluke, mis on jahutatud vedela õhu temperatuurini, annab puhtalt heliseva kõla. Keemiliste omaduste muutumine avaldub näiteks järgmistes faktides: happed ja alused ei reageeri üksteisega, metalliline naatrium ei lagunda vett (täpsemalt — jääd), happed ja alused ei muuda lakmuse värvust jne.

Toodud andmed veenavad meid selles, et ainete omadused olenevad ümbritsevaist tingimustest; tingimuste muutumine toob kaasa ka omaduste muutumise.

§ 4. Väärisgaaside rühm. Pikema aja jooksul arvati, et õhu koostis on lõplikult kindlaks määratud ja siin midagi uut enam oodata ei ole. Tõepoolest, Lavoisier, Dumas, Bussengo ja teiste XVIII sajandi lõpu ja XIX alguse silmapaistvate teadlaste tööd peegeldasid neile kaasaegset teaduse ja tehnika seisundit. Teaduse ja tehnika arenemisega, uurimismeetodite ja aparatuuri täienemisega XIX sajandi jooksul avanesid siiski uued võimalused õhu koostise sügavamaks ja täpsemaks uurimiseks. Me nägime, et XIX sajandi lõpul avastati terve rühm üksteisega sarnanevaid gaase — väärisgaaside rühm.

Nimetatud rühma kuuluvad järgmised gaasid (sulgudes on toodud nende keemilised sümbolid): heelium (He), neoon (Ne), argoon (Ar), krüptoon (Kr), ksenoon (X) ja radoon (Rn). Neil

on tähelepanuväärne iseärasus: nad ei ühine keemiliselt ühegi teise elemendiga, järelikult on nad keemiliselt mitteaktiivsed (ei põle jne.).

Heelium (He) on värvuseta gaas, suhteliselt kergem kui õhk (1 liiter heeliumi kaalub normaaltingimustes 0,17845 g, kuna 1 liiter õhku kaalub samades tingimustes 1,293 g).

Huvitava ajaloolise faktina tuleb märkida, et heelium avastati astronoomide poolt päikesel (spektraalanalüüsi teel); sellega on seotud ka selle gaasi nimetus (kreeka keeles tähendab *„helios"* päikest).

Heelium avastati päikesel 1868. a. Alles 27 aastat hiljem (1895. a.) avastas V. Ramsay selle gaasi ka maakeral (esialgu avastas Ramsay heeliumi, eraldades teda mineraalist kleveiidist, selle järel avastas ta tema sisaldumise mõningates teistes mineraalides — fergussoniidis ja monatsiidis ning lõpuks ka õhus).

Heeliumi sisaldus õhus on väga väike (vt. tabelit). Praktiliselt tähtsaks heeliumi saamise allikaks on maa seest väljuvad looduslikud gaasid. Mõned neist on heeliumi poolest suhteliselt rikkad (sisaldavad heeliumi kuni 8%).

Heeliumi kasutatakse tema mittepõlemise tõttu õhupallide täitmiseks. Selleks otstarbeks valmistatakse vesiniku ja heeliumi segu, millel on maksimaalne tõstejõud koos täieliku ohutusega põlemahakkamise võimaluse suhtes (sellise segu tõstejõud on umbes 92% puhta vesiniku omast).

Väga madal temperatuur, mille juures aurustub vedel heelium tühjuses, võimaldab saada kõige madalamat seni saadud temperatuuri: —272,1° C.

Argoon (Ar) on värvuseta gaas, peaaegu poolteist korda raskem kui õhk (1 liiter argooni kaalub normaaltingimustes 1,7837 g). Leidub õhus (mis on veeaurust ja süsihappegaasist vabastatud) kuni 1,3% kaalu järgi ja 0,93% ruumalaliselt. Argooni kasutatakse käesoleval ajal elektrilampide täitmiseks.

Õhust saadud argooni loeti varemalt keemiliselt puhtaks aineks. Ligemal uurimisel aga õnnestus V. Ramsayl koos M. Traversiga avastada temas heeliumi ja selle järel veel kolme väärisgaasi (neooni, krüptooni ja ksenooni). Lõpuks õnnestus V. Ramsayl avastada veel kuues väärisgaas — radoon, mida leidub õhus äärmiselt väikesel hulgal [1].

Väärisgaaside mõningad füüsilised omadused ja sisaldus õhus on toodud järgnevas tabelis:

---

[1] Et näidata, milliste mõõdeteni ulatusid uurimised väärisgaaside alal, märgime, et 1923. a. aurustas F. Aston umbes 400 tonni vedelat õhku, G. Claude aga uuris hapniku ja lämmastiku õhust tootmise jäätmeid mitme tuhande kuupmeetri ulatuses. Uusi väärisgaase nende poolt siiski ei avastatud.

Nimetus ja keemiline sümbol	Sisaldus 1000 liitris õhus liitrites	1 liitri kaal normaaltingimustes	Sulamistemperatuur (°C)	Keemistemperatuur (°C)
Heelium (He)	0,005	0,17845	—271,9 *	—268,89
Neoon (Ne)	0,018	0,8985	—248,7	—245,93
Argoon (Ar)	9,323	1,7837	—190,0	—185,85
Krüptoon (Kr)	0,001	3,708	—157,0	—152,90
Ksenoon (X)	0,0001	5,851	—111,5	—107,10
Radoon (Rn)	umb. $5 \cdot 10^{-20}$	—	—71,0	—65,00

Küsimusi.

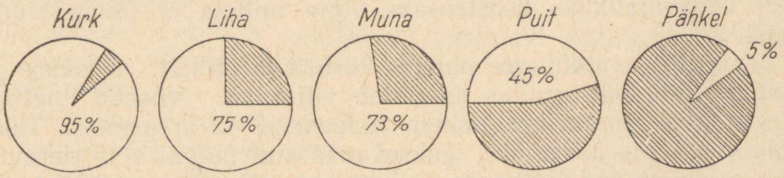
1. Mispärast tuleb õhku lugeda gaaside seguks, aga mitte keemiliseks ühendiks?
2. Missugused gaasid on õhu koostises?
3. Loetleda väärisgaase ja nimetada nende iseloomustavaid iseärasusi.
4. Mispärast kasutatakse õhupallide täitmiseks heeliumi, kuigi tema erikaal on suurem kui vesinikul?
5. Millele on rajatud viisid, milledega saadakse õhust lämmastikku ja hapnikku?
6. Missugust osa etendab looduses õhus leiduv süsihappegaas (süsinikdioksüüd)?
7. Mispärast on õhk peale vihma puhtam?
8. Mida kujutab enesest õhus leiduv tolm?
9. Kas taimede ja loomade haigused võivad õhu kaudu edasi kanduda?
10. Missuguse tähtsusega on õhu koostises olevad hapnik ja lämmastik orgaanilise elu ja meie atmosfääris toimuvate keemiliste protsesside suhtes?

* 26 at rõhu juures.

VI peatükk.

Vesi.

§ 1. Vee leidumine looduses. Vesi kuulub meie planeedi levinumate ja elule tähtsamate ainete hulka. Maakeral on määratu suured veemahutid: ookeanid, mered, järved, jõed jne. Maakera üldine pindala on uuemate määramiste järgi 510 000 000 km². Sellest on veega kaetud 365 000 000 km². Järelikult on veega kaetud pindala 2,5 korda maismaa pindalast suurem. Edasi on suurte



Joon. 21. Vee sisaldus mitmesugustes objektides (viirutamata).

jäämassidega kaetud saared ja mandrid Arktikas ja Antarktikas. Suured veekogused leiduvad maa sees. Vesi niisutab mulda. Ta on pilvede ja auru näol õhus, kust langeb vihma, udu ja kaste näol maapinnale. Üldine sademete hulk aastas moodustab määratu suure arvu — 4 670 000 000 m³. Ligikaudsete arvutuste järgi on maakeral vett (vedelikuna, jääna, lumena jne.) umbes 10^{18} m³.

Vesi on tähtis loomade ja taimede koosteosa (loomad sisaldavad vett umbes 60%, kalad umbes 80%, värsked taimed umbes 90% jne.) (joon. 21).

§ 2. Hügroskoopne vesi. Ei ole sellist eset, mis tavalises olukorras ei sisaldaks kas või väikesigi hulki vett. Isegi välimuselt täiesti kuivad esemed (liiv, vatt, kuiv savi jne.) sisaldavad niiskust, mida on kerge avastada, soojendades neid esemeid kuivas katseklaasis: katseklaasi külmadele seinaosadele tekivad veepiisad.

Aine poolt oma pinnale või pooridesse tõmmatud vesi, mis ei ole selle ainega keemilises ühenduses, kannab hügroskoopse vee nimetust. Hügroskoopset vett leidub kõikides esemetes, mida hoitakse lahtise õhu käes. Mõningatel ainetel on suurem võime õhust vett külge tõmmata. Näiteks kui jätta magneesiumkloriid õhu kätte seisma lahtises purgis, siis teatud aja jooksul ta neelab õhust nii palju vett, et lahustub selles. Aineid, mis tugevasti neelavad hügroskoopset vett, nimetatakse hügroskoopseteks.

§ 3. **Vee tähtsus.** Vesi ja veeaur on tähtsamad tegurid, mis määravad kliimat ja ilmastikku. Õhu niiskus ja sademete hulk on tähtsamad tegurid, mis mõjustavad elava looduse arenemist. Vesi on tähtsam geoloogiline tegur, mis muudab maakera pinna välimust (purustab mägesid, moodustab orgusid). Vesi koos õhuga kutsub esile rea keemilisi protsesse, mis viivad kivimite lagunemisele (keemiline porsumine) ja lihtsamate keemiliste ühendite tekkimisele.

Vesi on erakordse tähtsusega kogu orgaanilise elu suhtes maakeral. Igas elavas organismis, igas taime- ja loomarakus on vesi hädavajalikuks koosteosaks, ilma milleta ei toimu eluprotsessid.

Taimedel avaldub vee puudus kiiresti ja järsult. Niiskuse puudumise tõttu põllumullas kannatab viljasaak. Niiskus tingib rea biokeemilisi muutusi seemnete idanemisel ja arenemisel. Taimed kulutavad oma kasvamise jooksul määratul hulgal vett (teraviljad näiteks kulutavad ligikaudsete arvutuste järgi umbes 300 kg vett iga kg kuiva taimemassi kohta).

§ 4. **Vee liigid looduses.** Looduslik vesi jõgedes, järvedes, meredes, ookeanides jne., puutudes kokku mitmesuguste lahustuvate ainetega, peab loomulikult neid sisaldama lahustunult. Selle tõttu täiesti puhast vett looduses ei leidu.

1. Vihma- ja lumevesi on puhtaim looduslik vesi. Kuid ka tema ei ole päris vaba lahustunud ainetest. Vihmavesi, puutudes kokku õhuga, haarab sellest kaasa tolmu, lahustab gaase, mis leiduvad õhus, jne. Keskmiselt võib vihmavees arvestada lahustunud aineid 0,03 g 1 liitri kohta.

2. Jõevesi ehk nn. „mage" vesi sisaldab keskmiselt 0,5 g lahustunud aineid 1 liitri kohta. Peale selle on jõevees tunduv hulk lahustumatuid aineid suspendeerunud olukorras.

Jõed kannavad meredesse ja ookeanidesse määratu suured kogused aineid. Akad. A. J. Fersmani järgi on ainete kogus, mida jõed aastas lahustavad ja ära viivad, järgmine: lahustatuna —

umbes 2500000000 t ja heljumina kaasa viidud — umbes 6000000000 t.

3. Maa-alused veed. Maa-alused veed jagunevad vastavalt nende asukohale pinnaveteks, põhjaveteks ja sügavveteks. Pinnaveel on eriti suur tähtsus taimede elus. Maa-alused veed võivad maapinnale tulla allikate näol. See vesi, olenevalt sellest, missuguseid lahustuvaid aineid ta kohtas oma teel, võib sisaldada väga mitmesuguseid lahustunud aineid. Kui sellises vees sisaldub palju kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid, siis loetakse niisugust vett karedaks. Väga kare vesi on joomiseks vähe kõlblik. Temas ei taha liha ja aedvili pehmeks keeda. Seep vahutab sellise veega vähe: kaltsiumi ja magneesiumi mõjul annab seep vees lahustumatu ühendi, mille tõttu ta kaotab pesemisvõime. Tehniliseks otstarbeks on kare vesi samuti vähe kõlblik, sest tema kasutamisel tekib katla seintele katlakivi, mis ei ole soovitav, kuna katlakivi vähendab soojusejuhtivust ja rikub seina materjali. Vähe kaltsiumi- ja magneesiumiühendeid sisaldavat vett nimetatakse pehmeks veeks. Looduslikest vetest on kõige pehmemad vihma- ja lumevesi.

Maa-aluseid vesi kui omadustelt parimaid kasutatakse joogiveeks suurtes asustustsentrites, samuti aga ka mitmesugustes tööstusharudes.

Sageli lahustavad põhjaveed oma teekonnal aineid, mis mõjuvad inimese organismile tervendavalt. Sellist vett nimetatakse tervisveeks ehk mineraalveeks. NSV Liidus on tervendavaks otstarbeks kasutatavate mineraalveeallikate arv väga suur (ainult Kaukaasias näiteks leidub neid umbes 400). Mineraalvesi kasutatakse laialdaselt. Kaukaasia mineraalvesi villitakse kümneid miljoneid pudeleid aastas, rääkimata veel kohal tarvitamisest.

4. Merevesi. Merevees on 19 kuni 35 g lahustunud aineid liitri kohta. Lahustunud ainete koostis on väga mitmekesine. Peamise massi neist moodustab siiski keedusool.

§ 5. Joogivesi. Kaugeltki mitte iga looduslik vesi ei kõlba joogiks. Hea joogivesi peab vastama järgmistele nõuetele: 1) ta ei tohi sisaldada silmaga nähtavaid heljuvaid osi; 2) ta peab olema värvuseta, lõhnata ja maitseta; 3) ta peab sisaldama paraja koguse lahustunud aineid; 4) ta ei tohi sisaldada lagunevaid orgaanilisi aineid ja kahjulikke mikroorganisme.

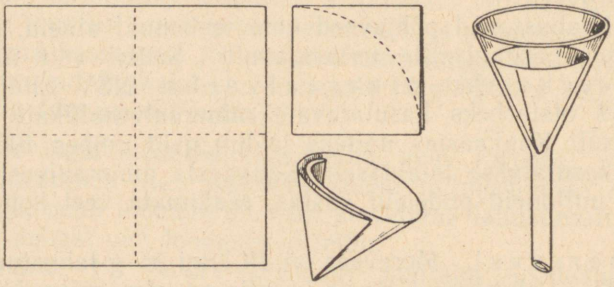
Täiesti (keemiliselt) puhas vesi, mis ei sisalda üldse lahustunud aineid, on maitselt ebameeldiv. Teiselt poolt ka kare vesi,

mis liigselt sisaldab lahustunud aineid, võib olla nii inimestele kui ka loomadele joogiks kahjulik. Heaks joogiveeks loetakse vett, mis sisaldab mitte üle 0,3 g lahustunud aineid liitri kohta. Eriti kahjulik on joogiks kasutada tiikide, väikeste järvede, soo- jne. vett, sest see vesi on alati tugevasti infitseeritud mikroorganismidest. Üldiselt tuleb seisvat vett lugeda joogiks kõlbmatuks. Parimaks joogiveeks on allika- ehk arteesia vesi. Jõevett võib samuti joogiks kasutada, kuid ta vajab eelnevat puhastust.

Kaevuvesi, eriti siis, kui kaev asub mustuseaugu lähedal, võib olla tugevasti rikutud mitmesuguste orgaaniliste lisanditega, mis loovad soodsaid tingimusi haigusitekitavate mikroorganismide arenemiseks. Tüüfuse- ja kooleraepideemia puhul võib nakkus väga kergesti edasi kanduda kaevuvee kaudu. Eriti hädaohtlikud on selles suhtes madalad kaevud. Selle tõttu ei tule juua keetmata vett (keetmisel mikroorganismid hävivad).

§ 6. Vee puhastamine. Vees olevad lisandid võivad olla lahustunud või lahustumatud.

Tahketest lahustumatutest lisanditest vabastamiseks filtritakse vett läbi mitmesuguste ainete: läbi söe, liiva, vati jne. Need ained peavad kinni vee tahked lisandid. Väikeste veehulkade filt-



Joon. 22. Paberist filtri valmistamine.

rimiseks kasutatakse tavaliselt erilist liimimata paberit, mida nimetatakse filterpaberiks. Sellest paberist lõigatakse välja ring ja pannakse koonusetaoliselt kokku (joon. 22). Paberist koonus paigutatakse klaaslehtrisse ja valatakse sinna filtritavat vett.

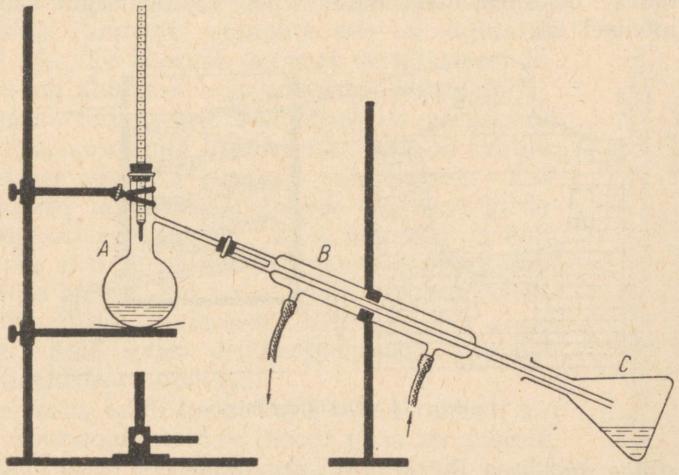
Filterpaberil on poorid, läbimõõduga 1,5 kuni 3,3 μ, ja filtrimisel peab ta kinni tahked osakesed, mille läbimõõt on pooride läbimõõdust suurem. Vee puhastamiseks veel väiksematest tahketest osakestest kasutatakse erilisi poorsest põletamata savist

filtreid, mille pooride läbimõõt on veel märgatavamalt väiksem kui paberist filtritel (umbes 0,2 μ). Hästi filtritud vesi on täiesti läbipaistev.

Hea joogivee saamiseks looduslikku vett tavaliselt puhastatakse filtrimisega läbi liivakihi.

Linnade filtrid on sageli suurte mõõdetega (töötav pind ulatub 4000 m²-ni ja üle selle).

Tehniliseks otstarbeks kasutatavat looduslikku vett tuleb samuti puhastada, kusjuures puhastamise iseloom oleneb selle



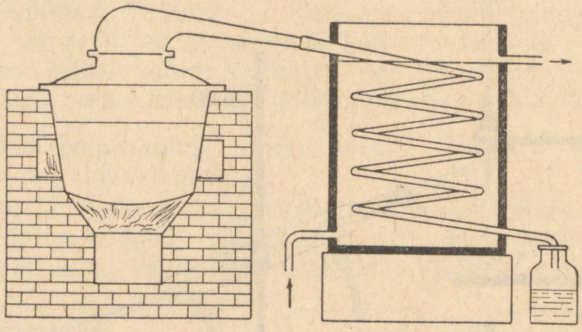
Joon. 23. Vee destilleerimine.

tööstuse iseärasustest, kus seda vett kasutatakse. Näiteks rauasooladega reostatud vesi on eriti kahjulik paberitööstuses. Tärklise- ja suhkrutööstuses vajatakse vett, mis on vaba orgaanilistest lisanditest, sest need rikuvad saadusi. Vesi, mida kasutatakse pärmitööstuses, ei tohi sisaldada kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid. Kõikides tööstusharudes on vastuvõtmatu liiga kare vesi. Viimane nõue on eriti tähtis aurukatelde ja traktoriradiaatorite toitmisel veega.

Lahustunud värvaineid ja soolasid filtrimine ei kõrvalda. Sellistest lisanditest vabastamiseks vett destilleeritakse. Väikeste veekoguste destilleerimiseks kasutatakse järgmist laboratoorset seadist (joon. 23). Kolb *A*, milles on destilleeritav vedelik (seda kolbi nimetatakse destillatsioonikolviks), ühendatakse toru abil Liebigi jahutajaga *B*, mis koosneb pikast sisemisest torust. Vii-

masele on tihedalt peale asetatud lühem ja jämedam toru (mantel), millest külm vesi läbi lastakse. Destillatsioonikolvis aetakse vesi keema. Veeaurud satuvad jahutaja peenemasse torusse. Liikudes selles torus nad jahtuvad toru ümber liikuva külma vee tõttu ja veelduvad. Saadud vesi kogutakse kolbi *C*. Tahked lisandid (nii lahustunud kui ka lahustumatud), mida leidus vees, jäävad desillatsioonikolbi, kuna vastuvõtjasse koguneb puhas vesi. Niiviisi saadud vett nimetatakse *destilleeritud veeks*.

Tunduvate koguste vee destilleerimiseks kasutatakse laboratooriumides destilleerimiskatlaid. Üks selline seadis on kujutatud joonisel 24.



Joon. 24. Destilleerimiskatel.

Destilleeritud vesi on praktiliselt puhtaim. Teda kasutatakse laboratooriumides ja apteekides. Joomiseks destilleeritud vett ei kasutata, sest ta on halva maitsega ja pikemaaegsel kasutamisel võib mõjuda kahjulikult.

§ 7. Vee füüsilised omadused. Puhtal veel ei ole ei lõhna ega maitset. Ta on täiesti läbipaistev, õhukeses kihis värvuseta, paksudes kihtides (alates 6—8 m) sinakas. Kui õhust või mõnel teisel teel vette ei satu baktereid, hallitusidusid ja muid reostajaid, siis püsib vesi riknemata määramatu aja.

Veel on suurim tihedus temperatuuril 4° C. 1 cm^3 vee kaal sellel temperatuuril on võetud kaaluühikuks (gramm).

Külmumisel vee ruumala suureneb: 92 ruumala vett moodustab 100 ruumala jääd. Kui vesi külmub kinnises nõus, siis tekib seejuures suur surve (kuni 2200 at). See on looduses vee suure mehaanilise töö põhjustajaks (näiteks massiivsete kivimite purustamine).

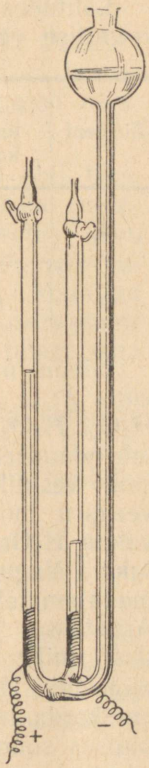
Veel on väike soojusejuhtivus. Puhas vesi ei juhi elektrivoolu. Väiksemadki lisandid võivad vee heaks elektrijuhiks muuta.

§ 8. Vee keemiline koostis. Hapniku käsitlemisel meil oli juba juhus veenduda selles, et vesi on liitaine ja et ta koosneb vesinikust ja hapnikust. Me saime vee vesiniku põletamisel hapnikus, mille tõttu teda iseloomustasimegi kui vesiniku oksüüdi. Need on andmed vee sünteesi kohta lihtainetest.

Vee koostise saab selgitada ka tema analüüsiga, s. o. tema lagundamise teel lihtaineteks. Selleks kasutatakse Hofmanni aparaati, mis on kujutatud joonisel 25. Ta koosneb kolmest vertikaalsest torust, mis on alumises osas omavahel ühendatud.

Esimeste torude ülemised otsad on varustatud kraanidega, kolmanda ülemine ots aga on lahtine (kasutatakse vedeliku aparaati valamiseks). Esimeste torude alumistesse otstesse on sisse joodetud plaatinast elektroodid. Et puhas vesi on halb elektrijuht, siis täidetakse Hofmanni aparaat väävelhappega hapustatud veega. Kui aparaadi elektroodid ühendada alalisvoolu allikaga, siis algab mõlemas torus gaasi eraldumine, mis koguneb torude ülemistesse otstesse.

Ühes torus tekib gaasi kaks korda rohkem kui teises. Suuremat ruumala omav gaas on vesinik. Selles on lihtne veenduda, kui kraan veidi avada ja väljuv gaas põlema süüdata (gaas süttib). Teine gaas on hapnik. Et selles veenduda, ühendame Hofmanni aparaadi vastava toru kummitoru abil laiema klaastoruga, täidame selle hapnikuga ja pistame sellesse torru hõõguva peeru — peerg lööb põlema.



Joon. 25. Hofmanni aparaat.

Kirjeldatud katse veenab meid selles, et 1) vesi on liitaine, 2) ta on kahe ruumala vesiniku ja ühe ruumala hapniku keemiline ühend.

Nende andmete alusel võime arvutada vee kaalulise koostise. Vee tekkimisel ühineb 2 liitrit vesinikku 1 liitri hapnikuga. 1 liitri vesiniku kaal on, võimalikult täpselt määratuna, 0,08987 g, 2 liitri vesiniku kaal — 0,17974 g; 1 liiter hapnikku kaalub 1,42892 g. Järelikult ühineb vee tekkimisel 0,17974 g vesinikku 1,42892 g hapnikuga, kusjuures tekib 1,60866 g vett.

Vesiniku protsentuaalse sisalduse saame:

$$0{,}17974 : 1{,}60866 = x : 100; \quad x = \frac{0{,}17974 \cdot 100}{1{,}60866} = 11{,}1\%.$$

Hapniku sisalduse saame vahest:

$$100\% - 11{,}1\% = 88{,}9\%.$$

Nagu näitavad toodud andmed, sisaldab vesi hapnikku k a a l u j ä r g i 8 korda rohkem kui vesinikku, kuigi r u u m a l a l i s e l t tekkis vesinikku kaks korda rohkem kui hapnikku.

Lähtudes vee protsentuaalsest koostisest võime tuletada vee keemilise valemi, milleks toimime, nagu allpool näidatud:

Element	Protsentuaalne koostis	Aatomkaal	Elemendi gramm-aatomite arv	Vähimad täisarvud, mis näitavad aatomite suhet
H	11,1	1	$\frac{11{,}1}{1} = 11{,}1$	2
O	88,9	16	$\frac{88{,}9}{16} = 5{,}55$	1

Niisiis on vesiniku ja hapniku aatomite arvu suhe vee molekulis 2 : 1. Järelikult on vee jaoks võimalikud valemid H_2O, H_4O_2, H_6O_3, H_8O_4 jne. Millist neist siis valida? Selle küsimuse lahendamiseks on tarvis teada vee molekulkaalu. Veeauru erikaal vesiniku suhtes $D = 9$. Siit leiame valemi $M = 2D$ abil veeauru molekulkaalu $M = 18$. Sellele molekulkaalule vastab valem H_2O. Niisiis võime veeauru valemi lugeda kindlaksmääratuks. Nagu viimase aja uurimised näitavad, koosneb vesi, eriti madalamatel temperatuuridel, keerulisema ehitusega molekulidest. Arvatakse, et temperatuuril 0° koosneb vesi peamiselt molekulidest, mille valem on H_6O_3 ehk $(H_2O)_3$. Temperatuuri tõustes molekulid H_6O_3 lagunevad järjest molekulideks H_4O_2 ja viimased omakorda molekulideks H_2O. Jahutamisel kulgeb protsess vastupidises suunas: toimub vee molekulide tihenemine, a s s o t s i a t s i o o n.

Selleks et soojendada 1 g vett 1° C võrra, on tarvis keskmiselt kulutada 1 cal. 1 g soojendamiseks 1° C võrra on tarvis kulutada: raual — 0,11 cal, alumiiniumil — 0,21 cal, vasel — 0,09 cal jne. Järelikult vee soojendamiseks tuleb kulutada võrdlemisi palju soojust. Suhteliselt suuremat soojushulka tuleb kulutada ka vee aurustamiseks: selleks et 1 g vett muuta auruks, tuleb kulutada 537 cal, 1 g elavhõbeda aurustamiseks läheb 63 cal, 1 g piirituse aurustamiseks 200 cal, jne. See seletub vee molekulide assotsiatsiooniga: vee soojendamisel ei kulutata

soojust mitte ainult nende kineetilise liikumise suurendamiseks, vaid ka suhteliselt keeruliste vee molekulide lõhkumiseks lihtsamateks molekulideks järgmise skeemi kohaselt:

$$\underset{\text{trihüdrool}}{2H_6O_3} \longrightarrow \underset{\text{dihüdrool}}{3H_4O_2} \longrightarrow \underset{\text{hüdrool}}{6H_2O}$$

Kui vee molekulid ei assotsieeruks, siis vastavalt F. Paneth'i andmeile (1925) oleks jää sulamistemperatuur —143° C ja vee keemistemperatuur —103° C. Sel juhul esineks kogu vesi maakeral auru näol.

§ 9. Paukgaas. Kui vee lagundamist elektrivoolu abil teostada nii, et tekkivad gaasid seguneksid, siis saaksime kahe ruumala vesiniku segu ühe ruumala hapnikuga. Kui sellist segu koguda väikesse paksuseinalisse nõusse ja ta süüdata, siis toimub põlemine sekundi murdosa jooksul plahvatusena. Mainitud segu vesinik- ja hapnikgaasist on saanud oma plahvatusomaduste tõttu p a u k g a a s i nimetuse. Paukgaasi põlemise tulemusena tekib vesi. Järelikult:

1) paukgaas on kahe ruumala vesiniku ja ühe ruumala hapniku s e g u;

2) vesi on kahe ruumala vesiniku ja ühe ruumala hapniku k e e m i l i s e ü h i n e m i s e saadus.

Paukgaasi on muidugi võimalik valmistada ka valmis (s. t. varem saadud) hapniku ja vesiniku segamisel vastavas vahekorras.

Plahvatuse levimise kiirus paukgaasis on määratu suur. Kui kujutleda enesele pikka toru, mis on täidetud paukgaasiga, ja kui see paukgaas ühest otsast põlema süüdata, siis levib plahvatus torus kiirusega umbes 2000 m/sek. (võrdluseks olgu öeldud, et rong liigub keskmiselt kiirusega 20 m/sek.).

§ 10. Vee lagundamine metallide ja metalloidide poolt. Vesinikku saame veest eraldada mõningate metallide toimel. Kui visata vette tükike metallilist naatriumi, siis ta lagundab visisedes vett. Selle juures eralduvat vesinikku võib põlema süüdata (naatriumi aurud värvivad leegi kollaseks).

Aine, mis tekib naatriumi toimel veesse, lahustub vees; lahuse aurustamisel saame valge massi, nn. naatriumhüdroksüüdi. Selle aine analüüs näitab, et ta koosneb elementidest hapnikust, naatriumist ja vesinikust. Naatriumhüdroksüüdi valem

on NaOH. Reaktsiooni metallilise naatriumi ja vee vahel saame kujutada järgmise võrrandina:

$$2H_2O + 2Na = \underset{\text{naatrium-hüdroksüüd}}{2NaOH} + H_2\uparrow + 88{,}6\ \text{kcal}$$

Reaktsioon on eksotermiline. Eralduva soojuse tõttu sulab vee pinnal ujuv naatriumitükike ja võtab kera kuju.

Kui vette visata mitte naatriumi-, vaid kaaliumitükike, siis kulgeb reaktsioon samal viisil, kusjuures ei teki naatrium-, vaid kaaliumhüdroksüüd:

$$2H_2O + 2K = \underset{\text{kaalium-hüdroksüüd}}{2KOH} + H_2\uparrow + 96{,}2\ \text{kcal}$$

Reaktsioon vee ja kaaliumi vahel kulgeb energilisemalt, kusjuures, nagu nähtub võrrandist, soojust eraldub selle juures rohkem. Seetõttu süttib reaktsioonil tekkiv vesinik ise ja põleb lilla leegiga (värvuseta vesiniku leek värvub lillaks kaaliumi aurude mõjul).

Metalliline kaltsium lagundab samuti vett. Selle juures tekivad vesinik ja kaltsiumhüdroksüüd. Võrrand:

$$2H_2O + Ca = \underset{\text{kaltsium-hüdroksüüd}}{Ca(OH)_2} + H_2\uparrow$$

Sel reaktsioonil tekkivat vesinikku saab koguda silindrisse ja proovida põleva peeruga.

Kaltsiumhüdroksüüd lahustub vees halvasti. Selle tõttu läheb vesi kaltsiumi ja vee vahelisel reaktsioonil sogaseks. Kaltsium lagundab vett palju aeglasemalt kui naatrium ja kaalium.

Metalle võib vee lagundamise võime järgi järjestada kindlasse ritta. Allpool on toodud mõningad metallid, järjestatuna vee lagundamise võime alanemise järjekorras:

K, Na, Ca	Mg, Al, Zn, Fe	Cu, Hg, Ag
lagundavad vett külmalt	lagundavad vett ainult soojendamisel	ei lagunda vett ei külmalt ega soojendamisel

Ka mõned metalloidid lagundavad vett. Selle reaktsiooni iseloom on teine kui metalliga lagundamisel: metalloidid ühinevad vesinikuga, kuna hapnik eraldub veest vabal kujul. Kui näiteks

lahustada vees kloorgaasi, siis ta võtab veelt aeglaselt vesiniku ära järgmise võrrandi järgi:

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$$

kloor — kloor-vesinik

Tekkiv kloorvesinik lahustub vees ja hapnik eraldub gaasina.

§ 11. Vesinikperoksüüd (vesinikülihapend). Peale vee võivad vesinik ja hapnik moodustada veel ühe ühendi, mis tugevasti erineb veest, — vesinikperoksüüdi, värvuseta vedeliku lõikava maitsega, mida tunneb isegi väga lahjades lahustes. Puhta vesinikperoksüüdi erikaal on 1,5. Ta mõjustab tugevasti nahka, jättes sellele valged plekid. Lahustub vees igasugustes vahekordades.

Vesinikperoksüüdi keemiline analüüs näitab, et see aine, nagu vesigi, koosneb vesinikust ja hapnikust. Need elemendid esinevad siin ainult teises koguselises vahekorras kui vees:

vee koostis: 1 kaaluosa vesiniku kohta on 8 kaaluosa hapnikku;

vesinikperoksüüdi koostis: 1 kaaluosa vesiniku kohta on 16 kaaluosa hapnikku.

Järelikult sisaldab vesinikperoksüüd ühe ja sama kaalulise hulga vesiniku kohta kaks korda rohkem hapnikku kui vesi. Vesinikperoksüüdi valem on H_2O_2.

Vesinikperoksüüd on ebapüsiv aine: juba harilikul temperatuuril laguneb ta veeks ja hapnikuks, mis eraldub selle juures aktiivsel kujul:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

aktiivne hapnik

See lagunemine kiireneb tunduvalt valguse mõjul, samuti temperatuuri tõusmisel või katalüsaatorite (peenestatud plaatina, mangaandioksüüd jt.) juuresolekul.

Vesinikperoksüüd on tugev oksüdeerija. Teda kasutatakse kangaste pleegitamisel jne. Kontsentreeritud lahused söövitavad nahka ja loomseid kudesid.

30%-line vesinikperoksüüdi lahus on tuntud perhüdrooli nime all. 3%-list lahust kasutatakse desinfitseeriva ainena.

§ 12. Lihtsate kordsete suhete seadus. Eelmises paragrahvis oli märgitud, et kaks elementi — vesinik ja hapnik — moodustavad kaks erinevat ühendit — vee ja vesinikperoksüüdi. Selline nähtus on väga levinud. Lämmastik näiteks moodustab hapnikuga viis erisugust ühendit, elavhõbe klooriga — kaks jne.

Süsinikoksüüd (CO) ja süsihappegaas (CO_2) koosnevad süsinikust ja hapnikust. Nende kvantitatiivne koostis aga on erinev: süsinikoksüüd sisaldab 42,86% C ja 57,14% O, süsihappegaas aga 27,27% C ja 72,73% O. Kui hapniku kogus arvutada ümber sama süsinikukoguse kohta (näiteks 12 g C), siis selguks, et 12 g süsiniku kohta on süsinikoksüüdis hapnikku 16 g ja süsihappegaasis 32 g, s. t. kaks korda rohkem. Niisiis hapniku kogused, mis tulevad sama süsinikukoguse kohta nimetatud ühendeis, suhtuvad teineteisega nagu 1 : 2. See on lihtne suhe. Samasugune lihtne suhe valitseb ka hapniku koguste vahel, mis moodustavad vesinikuga vee ja vesinikperoksüüdi, kui neid koguseid arvata 1 g vesiniku kohta, nagu oli märgitud eelmises paragrahvis.

Uurides samas suhtes tervet rida ühendeid määras Dalton kindlaks järgmise seaduse:

kui kaks elementi A ja B moodustavad omavahel mitu erinevat ühendit, siis nendes ühendites tulevad elemendist A ühe ja sama kaalulise koguse kohta elemendist B sellised kaalulised kogused, mis on omavahel lihtsates kordsetes suhetes.

Seda seadust nimetatakse Daltoni seaduseks ehk lihtsate kordsete suhete seaduseks. Selle seaduse kindlaksmääramisega on seotud aine atomistliku ehituse teadusliku teooria tekkimine. Daltoni seadus koos Gay-Lussaci teise seadusega ja Avogadro seadusega olid atomistliku teooria kindlaks alusmüüriks.

Laboratoorsed tööd.

6. töö. Hügroskoopse vee avastamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kuiv muld, vatt, õlgi, liiva, paberit.

b) Nõud ja seadised:

Mõned kuivad katseklaasid, statiiv, puitklamber, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Asetada kuiva katseklaasi veidi kuiva mulda ja katseklaasi klambriga viltu hoides soojendada kergelt tema alumist osa. Mis toimub katseklaasi ülemises osas?

2. Korrata katset vatitükikesega, liivaga, peeneks lõigatud õlgedega, paberiga.

Märkus. Soojendada tuleb väga ettevaatlikult, et soojendatavad esemed ei söestuks.

3. Teostatud katsete alusel anda otsus selle kohta, kas saab uuritud materjale lugeda täitsa kuivadeks. Missugune vesi eraldus soojendamisel?

7. töö. Metallilise kaltsiumi toime veesse.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Metalliline kaltsium laastudes, tükike marlit.

b) Nõud ja seadised:

Kristallisaator, väike silinder gaasi vastuvõtuks, tiiglitangid, filtrimisseade, põleti, katseklaasid, täisnurga all painutatud toru.

Töö teostamise kord:

1. Täita kristallisaator veega, asetada temasse veega täidetud silinder (avausega allapoole).

2. Näputäis kaltsiumilaaste keerata marli sisse, võtta tangide vahele ja viia silindri avause alla (joon. 26).

Märkus. Kui kaltsium reageerib veega liiga aeglaselt, võtta soe vesi.

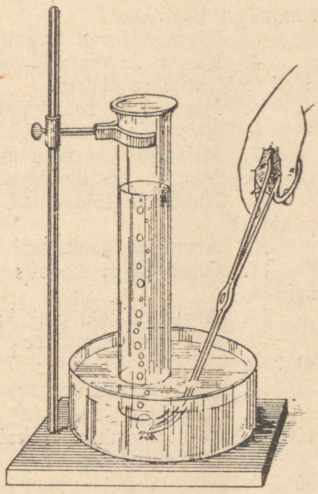
3. Proovida tekkivat gaasi, viies silindri (mitte ümber pöörata!) põleti juurde. Missugune gaas see on?

4. Mida kujutab enesest katse puhul vees tekkiv soga?

5. Osa sogast vedelikku filtrida katseklaasi, lasta sellesse painutatud toru ja suust aeglaselt puhuda läbi vedeliku süsihappegaasi sisaldavat õhku. Mis toimub?

Märkus. Seni me kasutasime lubjavett süsihappegaasi avastamiseks. Muidugi võib toimida ka vastupidi — süsihappegaasi abil avastada lubjavett, nagu seda tegimegi viimases katses.

6. Kirjutada reaktsiooni võrrand kaltsiumi toime kohta veesse.



Joon. 26. Vee lagundamine metallilise kaltsiumiga.

8. töö. Kuivaine määramine joogivees.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Destilleeritud vesi ja joogivesi.

b) Nõud ja seadised:

Kaks portselankaussi, kaks kolmjalga võrkudega, kaks põletit.

Töö teostamise kord:

1. Kahte kaussi valada umbes võrdne ruumala vett, ühte destilleeritud vett ja teise joogivett.
2. Aurustada vesi mõlemas kausis.

3. Vee aurustamise järel pöörata tähelepanu erinevusele mõlema kausi vahel.

Märkus 1. 8. tööd on soovitav aja kokkuhoiu mõttes teostada paralleelselt 6. ja 7. tööga.

Märkus 2. Kui õpetaja käsutuses on kareda ja pehme vee proovid, siis on soovitav aurustada kolm veeproovi (destilleeritud, pehme ja kare vesi).

4. Teostatud katse alusel anda otsus selle kohta, kas joogivesi on keemiliselt puhas vesi või kujutab ta enesest mitmesuguste ainete lahust (kuigi lahjendatud) vees.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis vahe on paukgaasi ja veeauru vahel?
2. Kas võib ütelda, et vesi koosneb kahest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast hapnikust?
3. Nimetada vee kvantitatiivne koostis.
4. Kas kõik metallid on suutelised vett lagundama külmalt? Nimetada need, mis seda suudavad.
5. Mis on hügroskoopne vesi? Mida mõistetakse hügroskoopse aine all?
6. Nimetada vee tähtsamad füüsilised omadused.
7. Missugustele nõuetele peab vastama joogivesi?
8. Mis on destilleeritud vesi? Kas võib teda soovitada joomiseks?
9. Nimetada tähtsamad looduslike vete liigid. Missugune neist on kõige puhtam?
10. Arvutada paukgaasi erikaal vesiniku suhtes.
11. Gaasi segu koostis on $3H_2 + 7O_2$. Arvutada tema erikaal vesiniku suhtes.
12. Arvutada 200 cm^3 kaal gaasi segul, mille koostis on $3H_2 + 5CO$.
13. Kas on õhust raskem või kergem gaasi segu, mille koostis on a) $3He + 4CO_2$; b) $5H_2 + 7SO_2$; c) $CH_4 + Cl_2$?
14. Mis on vesinikperoksüüd ja mille poolest ta erineb veest?
15. Arvutada ruumala- hapnikul, mida võib saada normaaltingimustes 100 g 30%-lise vesinikperoksüüdi lagundamisel.
16. On antud kaks väävli ühendit hapnikuga: vääveldioksüüd (sisaldab 50% väävlit ja 50% hapnikku) ja väävelhappe anhüdriid (sisaldab 59,96% hapnikku ja ülejääk on väävel). Arvutada, kui palju hapnikku tuleb kummaski neis 32 g väävli kohta, ja selgitada lihtsate kordsete suhete seaduse kohaldatavust selle ülesande suhtes.

VII peatükk.

Lahused (I osa).

§ 1. **Lahuste tähtsus.** Lahustel on määratu tähtsus teaduses, tehnikas ja igapäevases elus. Keemilised reaktsioonid kulgevad kõige paremini lahustes. Lahused etendavad suurt osa reas tööstustes (paberi-, naha-, laki-, värvi- jt. tööstused). Väetusainete tootmine, taimekaitsevahendite, lõhke- ja mürkainete ning paljude arstimite tootmine on suuremal või väiksemal määral seotud lahustega.

Lahused etendavad väga suurt osa bioloogias. Kõik tähtsamad füsioloogilised vedelikud (veri, mahlad, näärmete eritised jne.) on lahused. Seedimisprotsessid ja toidu imendumine inimese organismis, samuti ka loomadel, on lahutamatult seotud toitainete viimisega lahusesse. Lõpuks omab lahuste küsimus erakordset tähtsust taimekasvatuses seoses nende iseärasustega, mis on taimedel juurte kaudu toitumisel: taimorganism on suuteline mullast toitaineid vastu võtma ainult väga väikese kontsentratsiooniga lahuste näol.

Lahuste hulgas on eriti tähtsad ja levinud v e s i l a h u s e d, mida me peamiselt vaatlemegi.

§ 2. **Vesi lahustajana.** Vee tähtsaimaks omaduseks on võime lahustada mitmesuguseid tahkeid, vedelaid ja gaasilisi aineid. Esinevad ained, mis võivad seguneda veega mistahes kvantitatiivses vahekorras (näit. piiritus). Enamikul juhtudest aga saab kindlas veekoguses lahustuda ainult teatud hulk lahustuvat ainet, kusjuures tekib küllastunud lahus. Küllastunud lahuse all mõistame sellist antud aine lahust, milles seda ainet ei saa enam lahustuda. Aine hulka, mis küllastab antud temperatuuril 100 g vett, nimetatakse selle aine l a h u s t u v u s e k s. Näiteks on salpeetri lahustuvus temperatuuril 20° C 31,5 g. See tähendab, et 31,5 g salpeetrit küllastab 100 g vett nimetatud temperatuuril. Lahustuvus on

iga aine iseloomustavaks suuruseks. Nii on keedusoola lahustuvus temperatuuril 20° C 36,5 g, vasksulfaadil — 42 g, jne.

Ained jagunevad nende lahustuvuse järgi kergesti lahustuvaiks, raskesti lahustuvaiks ja praktiliselt lahustumatuiks. Kergesti lahustuvate ainete hulka kuuluvad näiteks suhkur (lahustuvus 300 g), kaaliumkloriid (lahustuvus 37 g) jt. Raskesti lahustuvate ainete näiteina võib tuua kipsi (lahustuvus 0,21 g) ja lupja (lahustuvus 0,12 g). Selliseid aineid nagu marmor (lahustuvus 0,00013 g), hõbekloriid (lahustuvus 0,0001 g), baariumsulfaat (lahustuvus 0,00023 g) jne. loetakse praktiliselt lahustumatuiks. Üldiselt peab ütlema, et absoluutselt lahustumatuid aineid ei ole olemas. Need ained, mida me lugesime praktiliselt lahustumatuiks, tegelikult siiski lahustuvad, kuigi väga väikesel määral. Lahustuvuse suurus on siiski niivõrd väike, et sel ei ole mingisugust praktilist tähtsust ja teda võib mitte arvestada.

Nagu eespool märgitud, omandavad taimed mineraalsoolasid mullast ainult vesilahuste näol. Mullas olevad ained, puutudes kokku mullavedelikuga, moodustavad mullalahuse. Mullalahus on loomulik ja taimedele kõige kättesaadavam mineraaltoidu allikas. Just sellepärast ei saa taimed kasutada lahustumatuid aineid, kuigi nende koostises on kõrgeväärtuslikke taimetoidu elemente. Näiteks on fosforiidid fosforirikkamad kui superfosfaadid (umbes kaks korda). Fosforiidid lahustuvad aga halvasti. Selle tõttu suudavad taimed nendes sisalduvat fosforit palju halvemini omandada kui superfosfaadis leiduvat fosforit.

Paljud ained, mis ei lahustu puhtas vees, lahustuvad mullavedelikus, sageli isegi suurtes kogustes. See toimub selle tõttu, et mullavedelik on enamikul juhtudest happelise iseloomuga. Samal ajal on teada, et paljud vees mittelahustuvad ained lahustuvad hapetes isegi suurtes kogustes. Taimede juured oma eritistega võtavad samuti aktiivselt osa paljude mulla mineraalainete lahustamisest, kuigi need ained puhtas vees ei lahustu.

Mitte alati ei ole väetusainete hea lahustuvus positiivse tähtsusega. Salpeeter näiteks lahustub vees hästi ja on järelikult ka taimedele hästi kättesaadav. Kuid just ta hea lahustuvus sunnib kasutama eriabinõusid tema muldaviimisel. Vihmavesi uhab ta kergesti mullast välja, mille tõttu ei soovitata teda liiga vara näiteks liivasesse mulda külvata.

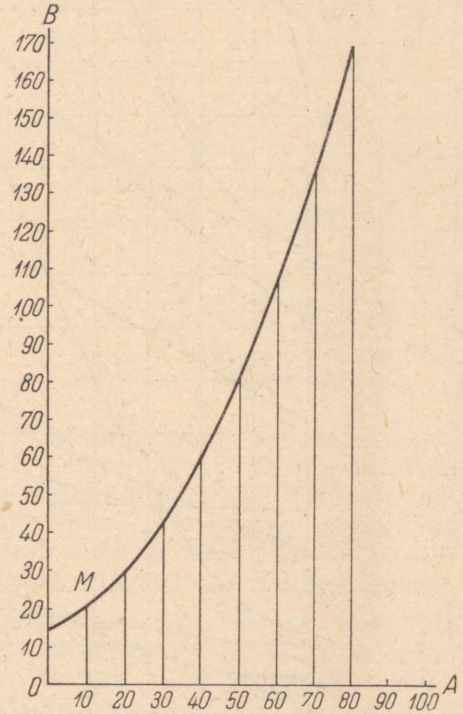
§ 3. Temperatuuri mõju tahkete ainete lahustuvusele. Ainete lahustuvus muutub temperatuuri muutumisega. Valdavama osa tahkete ainete lahustuvus tõuseb temperatuuri tõusuga. Kui võtta temperatuuril 20° C küllastatud salpeetrilahus ja soojendada teda kõrgema temperatuurini, siis ei ole ta enam küllastunud. Sellises

soojendatud lahuses saab lahustada täiendava koguse salpeetrit. See kogus on seda suurem, mida kõrgema temperatuurini lahus on soojendatud. Allpool on toodud andmed selle kohta, missuguseid salpeetri hulki on tarvis võtta 100 g vee küllastamiseks mitmesugustel temperatuuridel.

Temperatuur (°C)	0	20	40	60	80	100
Salpeetri kogus g	13,5	31,5	62,0	107	169	247

Rääkides lahustuvusest tuleb märkida, missugusel temperatuuril seda lahustuvust tuleb arvestada.

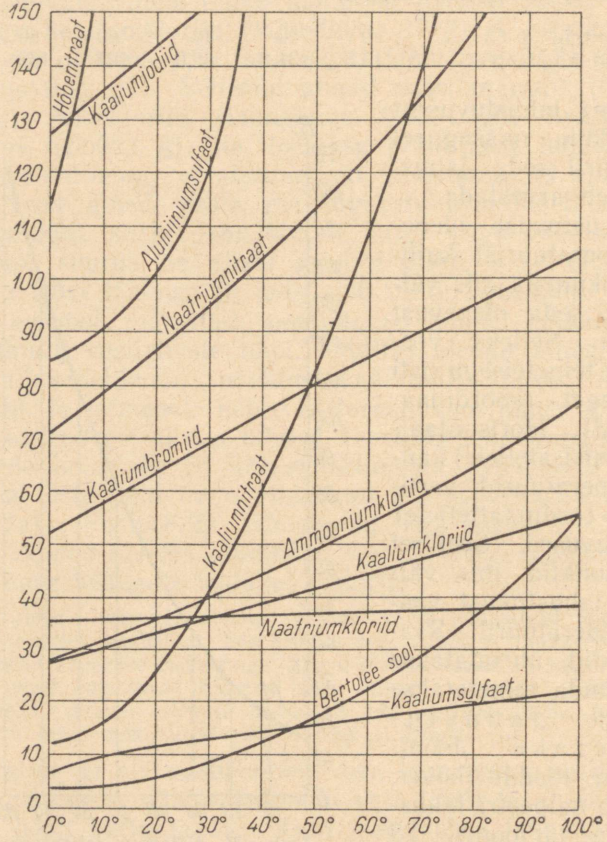
Et lahustuvuse olenevust temperatuurist kujutada näitlikumalt, siis väljendatakse seda olenevust graafiliselt. Selleks võetakse kaks teineteisega risti asuvat sirget (koordinaatide telied). Horisontaalteljele (abstsissteljele) kantakse temperatuurid, vertikaalteljele (ordinaatteljele) — lahustuvused. Seejärel leitakse punktid, mis väljendavad lahustuvust vastaval temperatuuril. Saadud punktid ühendatakse joonega, mida nimetatakse antud aine „lahustuvuskõveraks". Joonisel 27 on toodud kõver, mis näitab salpeetri lahustuvust vees, ja joonisel 28 mõningate soolade lahustuvuskõverad.



Joon. 27. Salpeetri lahustuvuskõver.

On aineid, mille lahustuvus temperatuuri suurenemisel langeb. Selliste ainete hulka kuuluvad kips (kaltsiumsulfaat) ja lubi. Nende lahustuvuse muutumine seoses temperatuuri muutumisega on kujutatud joonisel 29. Lubja lahustuvuse muutumine on üheks katlakivi tekkimise ja valge sogasuse ilmumise põhjuseks allikavõi kaevuvee keetmisel.

Kui jahutada aine vesilahust, mis oli küllastatud kõrgemal temperatuuril, siis eraldub osa lahustunud ainet lahusest sademe näol. Näiteks kui 100 g vett küllastada salpeetriga temperatuuril 100° C, siis lahustub kokku 247 g salpeetrit. Kui seda küllasta-

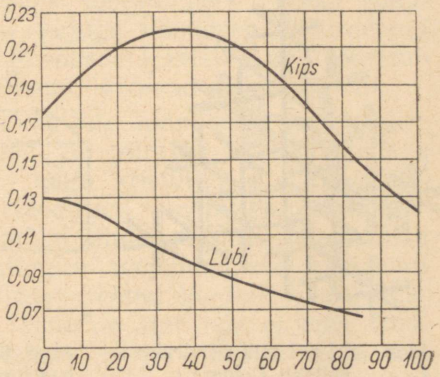


Joon. 28. Mõningate soolade lahustuvuskõverad.

tud lahust jahutada näiteks 20°-ni, kusjuures vesi küllastub ainult 31,5 g-st salpeetrist, siis liigne salpeetri kogus eraldub sademe näol. Toodud näites saame sademes 247 — 31,5 = 215,5 g salpeetrit. Salpeetri kristalle võib filtrimise teel eraldada. Järelejäävat küllastatud lahust nimetatakse e m a l a h u s e k s. Edasisel

jahutamisel võib emalahusest veel teatud koguse salpeetrit eraldada.

Kui võetud salpeeter sisaldas mingisuguseid lisandeid, siis jäävad need jahutamisel temasse lahustunud olekus, lahust küllastamata. Sademesse üleläinud salpeeter on lisanditest puhas. Selle tõttu kasutatakse kõrgel temperatuuril aine väljakristallimist küllastatud lahusest selle aine puhastamiseks lisanditest. Seda operatsiooni nimetatakse ümberkristallimiseks. Näiteks Solikamskis maa seest saadud toorsoola ümberkristallimise teel saadakse puhast kaaliumkloriidi ja teisi kaaliväetisi, mis on suuremal või väiksemal määral kõrvallisanditest vabad.



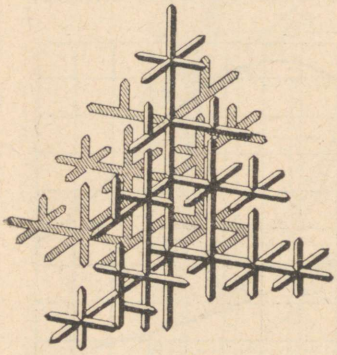
Joon. 29. Kipsi ja lubja lahustuvuskõverad.

Kui valmistada glaubrisoolast kõrgel temperatuuril küllastatud lahus ja siis teda ettevaatlikult jahutada, kaitstes teda põrutuste, tolmu sissekukkumise jne. eest, siis lahus jahtub, lahustatud aine aga välja ei lange. Sel juhul saame *ülekküllastatud lahuse*. Selline lahus võib püsida pikka aega muutumatuna. Jätkub aga sellest, kui sellesse lahusesse viskame väikese glaubrisoola kristallikese („nakatame" lahuse), kui selle kristallikese ümber hakkavad otsekohe tekkima teised kristallid ja lühikese aja jooksul kogu liigne glaubrisool eraldub sademena.

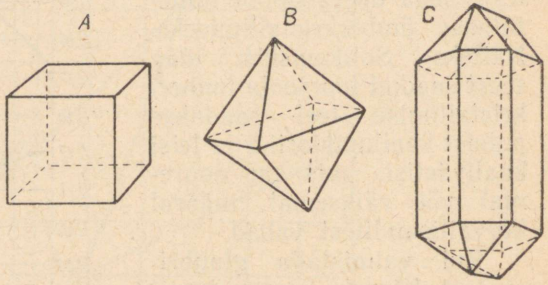
Enamik kristalseid aineid moodustab väga raskesti üleküllastatud lahuseid. On aga ka aineid, millel on eriline kalduvus nimetatud lahuste moodustamiseks. Selliste hulka kuuluvad suhkur, glaubrisool, naatriumtiosulfaat ja mõned teised.

§ 4. Kristallimine. Nagu eespool mainitud, sadestub palju aineid küllastatud lahuse jahutamisel lahusest välja kristallidena. Kristallid võivad tekkida ka mitmesuguste ainete lahuste aeglasel aurumisel. Edasi, sulade metallide tardumisel tekib kristallilise ehitusega mass. Näiteks sula terase tardumisel tekivad metalli vedelas massis esmajoones kristallumistsentrid, milledest lähtub järgnev kristallide kasvamine. Tekivad puusarnased moodustised, mida nimetatakse *dendriitideks* (joon. 30). Nende moo-

dustiste oksad (teljed) järk-järgult pikenevad, jämenevad ja üksteist kohates kasvavad kokku. Mitmesuguste vedelike (muuseas ka vee) tardumisel tekivad samuti kristallid. Mitmesuguste ainete kristallid tekivad ka mitmesuguste keemiliste reaktsioonide puhul jne.

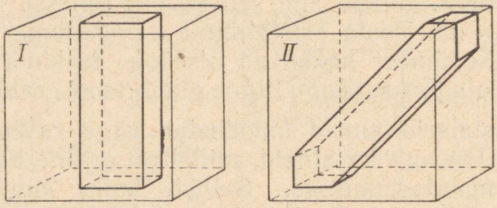


Joon. 30. Kristalli dendriitse ehituse skeem.



Joon. 31. Mõningate soolade kristallid: *A* — naatriumkloriid; *B* — maarjas; *C* — salpeeter.

Hästi moodustunud kristallidel on kindel kuju, mis on iseloomulik igale ainele. Näiteks on keedusoola kristallidel kuubi kuju, maarja kristallidel oktaeedri kuju jne. (joon. 31).



Joon. 32.

Kristallidel on rida iseärasusi. Näiteks kui keedusoola kuubilisest kristallist välja lõigata kaks latikest, nagu on näidatud joonisel 32, *I* ja *II*, siis, nagu selgub, erinevad nad teineteisest rea füüsiliste omaduste poolest (soojusejuhtivuse, elektrijuhtivuse, tugevuse jne.) samade keemiliste omaduste säilides. Kristallid lõhestuvad kindlas suunas. Selle näitena võib tuua vilgukivi, mis lõhestub ühes suunas kergesti õhukesteks lehtedeks, teistes suun-

dades aga osutub väga tugevaks. Kristallide omadust eriti kergesti lõhestuda ainult kindlas suunas nimetatakse lõhestatavuseks.

Lõhestatavus on tähtis kristallide erinevustunnusmärk. On näiteks võimalik valmistada klaasist kuupi, mis oma kujult on täiesti sarnane keedusoola kristalliga. Klaasil aga ei ole kristallilist ehitust. See selgub kohe klaasi lõhestamisel. Löögi puhul klaasist kuup puruneb juhusliku kujuga tükkideks. Murdepind tuletab meelde tigukarbi pinda. Keedusoola kristall aga lõhestub kindla kujuga tükkideks, mille pinnad lõikuvad täisnurga all.

Aineid, milledes ei avaldu kristallide tunnuseid, nimetatakse amorfseteks. Amorfsed ained on piiratud kõverpindadega (mitte tasapinnaliste tahkudega, nagu kristallid). Lõhestumistasapindu neil ei ole. Nende füüsilised omadused on kõigis suundades ühesugused. Löögi mõjul annavad nad iseloomuliku tigukarbitaolise murdepinna. Suhtumine soojendamisse on samuti iseloomulik. Iga kristalne aine sulab teatud kindlal temperatuuril, kindlal temperatuuril tahkub, amorfne aine aga ei oma kindlat sulamistemperatuuri: soojendamisel ta järk-järgult pehmeneb, hakkab laiali valguma ja lõpuks muutub vedelaks. Jahtumisel samad nähtused korduvad vastupidises järjekorras.

Amorfsete ainete hulka kuuluvad klaas, araabia kummi, želatiin, vaik jt. Käesoleval ajal on tõestatud, et enamikku amorfseid aineid on võimalik saada kristalsetena ja vastupidi. Näiteks lupja, mida tavaliselt saadakse amorfse pulbri näol, on võimalik kunstlikult saada läikivate kuubiliste kristallidena. Selle tõttu ei räägita käesoleval ajal enam kristalsetest ja amorfsetest ainetest, vaid aine kristallilisest või amorfsest olekust.

Paljud ained moodustavad vesilahusest kristalludes kristalle vee osavõtul. Nii näiteks välimuselt täiesti kuivad sinised vasksulfaadi kristallid sisaldavad tunduva koguse vett (36%). Seda vett saab kõrvaldada soojendamisega, kusjuures vasksulfaadi sinised kristallid lagunevad ja tekib tuhkhall amorfne pulber. Kui saadud pulbrile valada veidi vett, siis tekivad uuesti sinised kristallid ja kogu mass soojeneb. Vett, mis on kristalli koostises, nimetatakse kristallveeks. Kristalle, mis tekivad vee osavõtul, nimetatakse kristallhüdraatideks. Kristallhüdraatide hulka kuuluvad vasksulfaat, sooda, maarjas jt. Kaugeltki mitte kõik ained ei moodusta kristallhüdraate. Näiteks keedusool, kaaliumkloriid, bertolee sool jt. ei moodusta harilikes tingimustes kristallhüdraate.

Mitmesuguste ainete kristallhüdraadid sisaldavad kindla hulga kristallvett, näiteks vasksulfaadi kristallhüdraat — 36%, baariumkloriidi kristallhüdraat — 14,91%, sooda kristallhüdraat — 63%. Selles suhtes kristallvesi erineb oluliselt hügroskoopsest veest (viimase hulk kõigub tunduvalt, olenevalt õhu niiskusest ja teistest põhjustest). Asjaolu, et 1) kristallvee hulk on antud aine kristallhüdraatidel rangelt kindel ja 2) kristallhüdraatide tekkimisel toimub soojuse eraldumine, lähendab kristallhüdraate teatud keemilistele ühenditele.

Kristallhüdraatide koostist on võimalik väljendada keemilise valemiga. Näiteks kristalse vasksulfaadi valem $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ näitab, et selle aine kristallhüdraatides iga molekuli $CuSO_4$ kohta tuleb 5 molekuli vett. Sooda valem $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ näitab, et ühe molekuli Na_2CO_3 kohta tuleb 10 molekuli vett, jne.[1].

Kristallvesi mitmesuguste ainete kristallhüdraatides ei ole seotud ühesuguse tugevusega. Mõned ained kaotavad teda võrdlemisi tugeval, teised nõrgal soojendusel ja kolmandad harilikul temperatuuril (lahtise õhu käes hoidmisel). Kui näiteks laotada lauale laiali hariliku, nn. „pesusooda" läbipaistvad kristallid, siis nad kaotavad aeglaselt kristallvett ja muutuvad valgeks, välimuselt amorfseks pulbriks. Sellist protsessi nimetatakse kristallide p o r s u m i s e k s.

§ 5. Nähtused, mis esinevad ainete lahustumisel vees. Ainete lahustumisel vees toimub rida nähtusi, milledest märgime ära kaks: soojuse eraldumine või neeldumine ja ruumala muutumine.

Ainete lahustumisel võivad eralduda või neelduda suhteliselt suured soojushulgad. Näiteks 100 g väävelhappe lahustumisel suures hulgas vees eraldub 20 kcal soojust. Vastupidi, 100 g bertolee soola lahustumisel neeldub 8 kcal soojust.

Ainete lahustumisel eralduv või neelduv soojushulk (lahustumise soojuslik efekt) on igal ainel kindel suurus. Lahustumise soojuslikku efekti väljendatakse kilogrammkalorites g-moli aine kohta, mida lahustatakse suures hulgas (200—300-kordses) vees. Seoses sellega võib lahustumisprotsessi väljendada termokeemilise võrrandiga. Näiteks võrrand

$$NaOH + aq = NaOH\,aq + 10\ kcal$$

tähendab seda, et 1 g-moli naatriumhüdroksüüdi (NaOH) lahustumisel suures hulgas vees eraldub 10 kcal soojust. Tähis „aq" on vee ladinakeelse nimetuse *(aqua)* lühend ja tähendab määra-

[1] Kristallvesi eraldatakse valemites punktiga.

matut ning suurt hulka vett[1]. NaOH aq tähendab, et naatriumhüdroksüüd on lahustatud suures hulgas vees.

Toome veel mõned võrrandid lahustumise soojusliku efekti äranäitamisega:

1) $NaCl + aq = NaCl\,aq - 1{,}2$ kcal
keedusool
2) $NH_4Cl + aq = NH_4Cl\,aq - 3{,}84$ kcal
salmiaak
3) $CuSO_4 + aq = CuSO_4\,aq + 15{,}8$ kcal
vasksulfaat
4) $H_3PO_4 + aq = H_3PO_4\,aq + 5{,}4$ kcal
fosforhape

Võrrand (1) ütleb, et 1 g-moli (s. t. 58,5 g) keedusoola lahustumisel suures hulgas vees neeldub 1,2 kcal soojust. 1 g-moli salmiaagi (s. t. 53,5 g) lahustumisel neeldub samuti 3,84 kcal soojust. Vastupidi aga, 1 g-moli vasksulfaadi lahustumisel (võrrand 3), samuti ka fosforhappe lahustumisel (võrrand 4) toimub soojuse eraldumine.

Järgnevas tabelis on toodud mõningate soolade lahustumissoojused (suurtes kalorites g-moli kohta; märk „pluss" näitab, et soojus eraldub, „miinus" — et neeldub).

$NaCl$	−1,2	KCl	−4,39	K_2SO_4	−6,38
$NaBr$	−0,19	KBr	−5,08	NH_4Cl	−3,84
NaJ	+1,22	KJ	−5,11	$MgCl_2$	+35,92
$NaNO_3$	−5,03	KNO_3	−8,52	$CaCl_2$	+17,41

Kristallhüdraatidel on madalam soojuslik efekt. Näiteks veetu $CuSO_4$ lahustumise soojuslik efekt on +15,8 kcal, kristallhüdraadil $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ aga +2,8 kcal. See seletub sellega, et osa soojust eraldub kristallhüdraadi tekkimisel veetust soolast. Näiteks

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + 13 \text{ kcal}$$

Järelikult eraldub kristallhüdraadi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustumisel soojust 13 kcal võrra vähem kui veetu $CuSO_4$ lahustumisel.

Vastavalt sellele, kas lahustumisel soojus eraldub või neeldub, on saadavate lahuste temperatuur võetud lahustatava aine ja lahusti

[1] Ei tule ära segada kahesuguseid tähistusviise:

(1) $NaOH + aq$ ja (2) $NaOH + H_2O$

Esimesel juhul lisandub g-molile määramatu hulk vett, teisel juhul 1 g-molile NaOH-le lisatakse kindel veehulk ja nimelt 1 g-mol (s. t. 18 g).

temperatuurist kõrgem või madalam. Näiteks ammooniumnitraadi (NH_4NO_3) lahustamisel vees alaneb lahuse temperatuur 23° võrra. Kui lahustamiseks võtta küllalt külma vett, siis võib lahuse temperatuur langeda alla nulli. Kui klaasi, milles toimub selle soola lahustumine, asetada katseklaas veega, siis vesi temas külmub.

Temperatuuri alanemist lahustumisel kasutatakse kunstliku jahutamise teostamiseks (jahutussegude valmistamine). Eriti suure jahutuse saab siis, kui vee asemel kasutada lund. Seejuures tekib kahekordne soojuse kulu: soola lahustumisel ja lume sulamisel [1].

Hapete, leeliste ja paljude soolade lahustumisel vees lahuse temperatuur tõuseb. Näiteks väävelhappe lahustumisel vees tõuseb lahuse temperatuur kuni 100°-ni ja isegi üle selle.

Gaaside lahustumisel vees toimub soojuse eraldumine. Näiteks 123 g HJ lahustumisel vees eraldub 19,2 kcal, 34 g väävelvesiniku lahustumisel 4,5 kcal jne.

Kui liita lahusti ja lahustatava aine ruumalad, siis nende koguruumala ei lange peaaegu kunagi ühte saadud lahuse tegeliku ruumalaga: enamikul juhtudest esineb ruumala vähenemine (kontraktsioon), mõnikord aga võib märgata ruumala suurenemist. Näiteks kui võtta 116 cm^3 keedusoola (mis vastab 250 g-le) ja lahustada see 1000 cm^3 vees, siis saadaval lahusel on samal temperatuuril ruumala 1086 cm^3. Lahustatava aine ja lahusti ruumala summa aga on 1000 + 116 = 1116 cm^3. Siin esineb ruumala vähenemine 1116 — 1086 = 30 cm^3 ulatuses. Teiselt poolt, kui segada 214 g salmiaaki, mis vastab selle aine ruumalale 142,5 cm^3, ja 843,5 cm^3 vett, siis nende ruumalade summa on 986 cm^3, saadud lahus aga omab ruumala 1000 cm^3, s. t. on 14 cm^3 võrra suurem.

Ülalkäsitletu räägib sellest, et lahuseid ei saa vaadelda ainult lahustatava aine ja lahusti mehaaniliste segudena. Tuleb tun-

---

[1] Külmutussegude näiteid:

1. 100 kaaluosa lund + 30 kaaluosa kaaliumkloriidi (temperatuuri alanemine kuni —11,1°);
2. 100 kaaluosa lund + 33 kaaluosa keedusoola (temperatuuri alanemine kuni —21,20°);
3. 100 kaaluosa lund + 143 kaaluosa kaltsiumkloriidi (temperatuuri alanemine kuni —55°);
4. segu, mis koosneb tahkest süsinikdioksüüdist ja eetrist, alandab temperatuuri kuni —78°.

nistada, et nende vahel toimuvad sügavamad mõjustused ja lahustumisprotsessis ilmnevad nii füüsiliste kui ka keemiliste nähtuste tunnusmärgid.

§ 6. Mõningad lahuste omadused. Lahused erinevad lahustuvatest ainetest ja lahustitest paljude omaduste poolest. Nii on lahuste keemistemperatuurid kõrgemad ja hangumistemperatuurid madalamad lahusti vastavatest temperatuuridest, näiteks:

a) Lahuse keemistemperatuuri tõus:

100 g vees lahustatud kaltsiumkloriidi hulk (g) . .	6,0	11,5	16,5	21,0	41,5	69,0
Vastava lahuse keemistemperatuur (°C)	101°	102°	103°	104°	110°	120°

b) Külmumistemperatuuri alanemine:

100 g vees lahustatud keedusoola hulk (g) . .	8,8	10	30
Vastava lahuse külmumistemperatuur (°C) . .	—6,1°	—13,6°	—21,2°

Toodud näitest on selge, et keemistemperatuur on seda kõrgem ja külmumistemperatuur seda madalam, mida suurem on lahuse kontsentratsioon. Saab näiteks valmistada sellise kontsentratsiooniga kaaliumhüdroksüüdi-lahust, mis keeb temperatuuril 340° C.

Lahuste külmumistemperatuuri alanemise nähtusega puutume sageli kokku. Merevesi näiteks külmub alles temperatuuril —2,5° C.

§ 7. Lahuste kontsentratsiooni tehniline väljendamine. Lahustatud aine hulka, mis sisaldub teatud hulgas vees või lahuses, nimetatakse selle lahuse kontsentratsiooniks. Lahuse kvaliteedi jämedaks märkimiseks kasutatakse väljendeid: kontsentreeritud lahus, lahjendatud (nõrk) lahus. Kontsentratsiooni täpseks väljendamiseks on praktikas kasutamisel mitu viisi. Tähtsamad neist on:

1. Tuuakse lahustatud aine hulk kaaluühikutes (grammides) ja lahusti hulk ruumalaühikutes, näiteks: 10 g suhkrut 1 liitris vees.

2. Näidatakse lahustatud aine ja lahusti hulk kaaluühikutes, näiteks: 30 g salpeetrit 100 g vees. Lahustuvuse andmed (enamikus raskesti lahustuvate ainete kohta) antakse sageli suhte või murru näol. Näiteks: baariumsulfaadi lahustuvus on 1 : 400 000 ehk $\frac{1}{400\,000}$. See tähendab, et nimetatud soola 1 kaaluühik nõuab enese lahustamiseks 400 000 kaaluühikut vett.

3. Levinud on kontsentratsiooni väljendamine protsentides. Sel juhul näidatakse, mitu kaaluühikut lahustatud ainet sisaldub

100 kaaluosas lahuses. Näiteks väljendit „10%-line salpeetrilahus" tuleb mõista nii: 100 kaaluühikus (s. t. 100 grammis, 100 kilogrammis, 100 tonnis jne.) sisaldub 10 sama kaaluühikut salpeetrit ja 90 kaaluühikut vett.

4. Sageli väljendatakse lahuse kontsentratsiooni tema erikaalu alusel. Iga lahuse jaoks võib kindlaks määrata kontsentratsiooni protsentides, mis vastab lahuse teatud erikaalule. Andmed koondatakse tabelitesse, mida kasutatakse praktikas.

5. Hapete kontsentratsiooni märkimisel mõistetakse tavaliselt ruumalalisi suhteid. Näiteks väljendit „väävelhape 1 : 4" tuleb mõista nii: 1 ruumala kontsentreeritud väävelhapet lahjendada 4 ruumala veega. Lahuste eri kontsentratsioonide kohta, mida kasutatakse laboratooriumides, vt. X ptk.

§ 8. Gaaside segud. Gaasid segunevad üksteisega igasugustes koguselistes suhetes. Gaaside segunemisel, kui nad ei reageeri omavahel keemiliselt, ei eraldu soojust, valgust jne. Gaaside segu moodustavate gaaside füüsilised ja keemilised omadused säilivad.

Gaaside kontsentratsiooni märkimiseks (näiteks nende segunemisel õhuga) kasutatakse mitut viisi.

1. Näidatakse seguneva gaasi hulk kaaluühikuis õhu ruumalaühiku kohta. Näiteks: süsinikoksüüdi kontsentratsioon on 5 mg/l. See tähendab, et 1 liiter õhku sisaldab 5 mg süsinikoksüüdi.

2. Näidatakse ruumalaline suhe. Näiteks: fosgeeni kontsentratsioon on 1 : 1 000 000. See tähendab, et ühe miljoni ruumalaühiku õhu kohta tuleb üks ruumalaühik fosgeeni.

3. Näidatakse gaaside sisaldus ruumalaprotsentides. Näiteks: kloori kontsentratsioon on 0,001%. See tähendab seda, et 100 õhu ruumala sisaldab 0,001 ruumala kloori.

Kõige levinumad on esimene ja teine kontsentratsiooni väljendamise viis.

§ 9. Osarõhkude (partsiaalrõhkude) seadus. Gaasi segu rõhk väljendub Daltoni seadusega:

mitme gaasi segu rõhk on võrdne tema koosteosade rõhkude summaga,

s. t. nende rõhkude summaga, mida iga gaas avaldaks, kui ta üksi täidaks seda ruumala, mis on praegu kogu segul. Kui näiteks anumas on hapnik 3 at rõhu all ja kui samasse anumasse viia sama ruumala lämmastikku 5 at rõhu all, siis kumbki gaas levib anumas, nagu oleks ta seal üksi. Selle gaasisegu poolt anuma seintele avaldatav üldine rõhumine on 8 at.

Gaasisegu üksikute koosteosade poolt avaldatavaid rõhkusid nimetatakse o s a r õ h k u d e k s (partsiaalrõhkudeks). Daltoni seadust, mida nimetatakse ka osarõhkude seaduseks, võib väljendada ka niiviisi:

gaasisegu üldine rõhk võrdub segu moodustavate üksikute gaaside osarõhkude summaga.

Osarõhkude seadus ei olene gaasi segu moodustavate gaaside olemusest. Järelikult ta on ühesuguseks seaduseks kõikide gaaside kohta nagu Boyle-Mariotte'i seadus.

Atmosfääriline rõhk kujutab enesest õhu koostises olevate gaaside, s. o. lämmastiku, hapniku, väärisgaaside, süsihappegaasi ja veeauru osarõhkude summat. Et õhu viimase kahe koosteosa sisaldus on tunduvalt kõikuv, siis nende osarõhud muidugi muutuvad.

Kui on teada antud gaasisegu koostis ruumalaühikutes, samuti ka üldine rõhk, siis on kerge arvutada, kui suur on iga gaasisegusse kuuluva gaasi osarõhk.

Näitena arvutame õhu koostisse kuuluvate gaaside osarõhud. Veeaurust ja süsihappegaasist vabastatud õhk koosneb põhiliselt lämmastikust (78% ruumalaliselt), hapnikust (21%) ja väärisgaasidest (peamiselt argoonist — umbes 1%). Kui meil on veeaurust ja süsihappegaasist vabastatud õhu baromeetriline rõhk näiteks 750 mm, siis iga õhu koostises oleva gaasi osarõhk on:

lämmastikul: $\frac{750 \cdot 78}{100} = 585$ mm

hapnikul: $\frac{750 \cdot 21}{100} = 157{,}5$ mm

argoonil: $\frac{750 \cdot 1}{100} = 7{,}5$ mm

Süsihappegaasi osarõhk õhus oleks võrdlemisi väike. Et õhk sisaldab süsihappegaasi ainult 0,03%, siis oleks tema osarõhk 760 mm juures:

$$\frac{760 \cdot 0{,}03}{100} = 0{,}228 \text{ mm}$$

Laboratoorsetes tingimustes ja tehnikas kogutakse ja säilitatakse gaase vee peal. Sel juhul on need gaasid veeauruga küllastatud ja viimane võtab osa gaasi poolt avaldatavast rõhumisest. Veeauru osarõhk, kui veeaur küllastab ruumi, tõuseb temperatuuri tõusuga. Näiteks on temperatuuril 20° C ruumi küllastava veeauru rõhk 17,5 mm. Kui sellel temperatuuril on hapnik kogutud vee peale, kusjuures toorgaasi rõhk on 745 mm, siis on kuiva hapniku rõhk 745 — 17,5 = 727,5 mm.

§ 10. Gaaside lahustuvus. Ka gaasid lahustuvad vees. Lahustunud gaasi hulk oleneb gaasi iseloomust, temperatuurist ja rõhust, mille all gaas on.

Gaasi lahustuvuseks nimetatakse arvu, mis näitab, mitu antud gaasi ruumala lahustub ühes ruumalas vedelikus 0° ja 760 mm rõhu puhul.

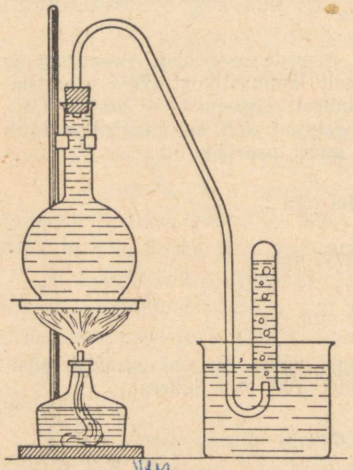
Hapniku lahustuvus on näiteks 0,049 liitrit. See tähendab, et 1 liiter vett temperatuuril 0° ja hapniku osarõhul 760 mm lahustab 0,049 liitrit ehk 49 cm^3 hapnikku.

Mõningate gaaside lahustuvus:

Vesinik	0 0215	Väävelvesinik	4,621
Hapnik	0,049	Ammoniaak	1130
Lämmastik	0,0235	Kloorvesinik	525,2
Süsihappegaas	1,713	Kloor	4,61
Süsinikoksüüd	0,055	Õhk	0,029

Need arvud näitavad, et gaase võib jagada kergesti lahustuvaiks ja raskesti lahustuvaiks.

Gaaside lahustuvus alaneb temperatuuri tõusuga. Selles veendume igapäevaste kogemuste najal. Kui sooja tuppa tuua klaasitäis külma keetmata vett, siis kattuvad klaasi seinad seestpoolt varsti veest eraldunud õhumullikestega. Vee keetmisel eralduvad ammu enne keemahakkamist vees lahustunud õhu mullikesed. Eraldunud õhku võib kokku koguda, kui keetmine toimub joonisel 33 näidatud seadeldises. Lahustunud õhk eraldub keetmisel ja kogutakse katseklaasi.



Joon. 33. Õhus lahustunud õhu eraldumine.

Lahustuvuse muutumine olenevalt temperatuuri muutumisest väljendub klooril järgmiste arvudega:

Temperatuur	Lahustuvus	Temperatuur	Lahustuvus
0	4,610	60	1,006
10	3,095	70	0,848
20	2,260	80	0,672
30	1,769	90	0,380
40	1,414	100	0
50	1,204		

Gaaside lahustuvuse olenevus rõhust väljendub järgmiste Henry-Daltoni seaduste kaudu:

1. *Antud vedeliku ruumalas lahustuva gaasi kaal on võrdeline gaasi poolt vedelikule avaldatava rõhuga.*
2. *Gaaside segu lahustumisel lahustub iga selle segu koosteosa võrdeliselt oma osarõhu ja lahustuvusega.*

Näiteks lahustub 100 g vees 20° C ja 760 mm rõhu puhul 0,1725 g süsihappegaasi. Surve suurenedes 2 korda suureneb ka lahustuva gaasi hulk 2 korda — 0,345 g, ruumala aga ei muutu. See toimub asjaolu tõttu, et gaasi mass ruumalaühikuis kasvab võrdeliselt rõhuga. 0,345 g süsihappegaasi omab kahekordse rõhumise juures sama ruumala, mis oli 0,1725 g-l endise rõhu juures. Järelikult:

3. *Antud vedelikus lahustuva gaasi ruumala ei olene rõhust.*

Laboratoorsed tööd.

9. töö. Salpeetri puhastamine ümberkristallimise teel.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Tšiili (naatrium-) salpeeter, filterpaber.

b) Nõud ja seadised:

Kolmjalg võrguga, põleti, klaaspulk, filtrimisseadis, portselankauss, uhmer, kaks klaasi mahuga 200 cm^3, kolb mahuga 200 cm^3, mõõtsilinder 100 cm^3, katseklaasi klamber.

Töö teostamise kord:

1. Kaaluda 70 g puhastamata tšiili salpeetrit ja hõõruda see pulbriks.
2. Valada kolbi 50 cm^3 vett ja puistata sellesse salpeetrit (järk-järgult) pideva loksutamisega seni, kuni salpeeter enam ei lahustu. Kas kogu salpeeter lahustus harilikul temperatuuril? Missugune osa salpeetrit (silma järgi) jäi lahustumata?
3. Võtta kolb klambriga (või pabeririba abil), asetada võrgule ja soojendada vedelikku peaaegu kuni keemiseni. Kas kogu salpeeter lahustus?
4. Ülejäänud salpeeter kolbi puistata ja soojendada lahust kuni keemiseni. Kas lahustus kogu salpeeter?
5. Lahus filtrida võimalikult kuumalt klaasi. Filtraadiga klaasi jahutada väljastpoolt, segades filtraati klaaspulgaga. Mis toimub? Kuidas nimetatakse kristallide peal asuvat lahust? Kas ta on salpeetriga küllastatud?
6. Valmistada teine filter ja filtrida jahtunud emalahus, milles on kristallid, teise klaasi.
7. Kui emalahus võimalikult täielikult on ära tilkunud, asetada saadud kristallid kahe filterpaberi vahele ja kuivaks pigistada.
8. Kristallid ja emalahus anda tööde juhatajale.

10. töö. Kristallvee avastamine vasksulfaadis.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Filterpaber, kristalne vasksulfaat, välja panna veest vabastatud vasksulfaat (kollektsioonipreparaat).

b) Nõud ja seadised:

Kaks katseklaasi, klamber katseklaaside jaoks, klaaspulk, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Asetada 2—3 vasksulfaadi kristalli katseklaasi.
2. Hoides katseklaasi horisontaalselt (et eralduv vesi ei voolaks soojendatud kohta tagasi), teostada soojendamist seni, kuni vasksulfaat on muutunud halliks pulbriks.
3. Eraldunud vesi kõrvaldada filterpaberiga.
4. Hallile pulbrile, mis on katseklaasis, lisada pärast tema jahtumist klaaspulgaga mõned tilgad vett. Mis toimub? Jälgida värvuse ja temperatuuri muutumist.

11. töö. Vees lahustunud õhu eraldamine.

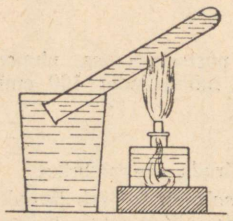
Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kaevu-, jõe- või veevärgivee proovid.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaas, klamber, klaas 500 cm^3, põleti.



Joon. 34.

Töö teostamise kord:

1. Täita katseklaas jõe-, kaevu- või veevärgiveega ja asetada ta veega täidetud klaasi, nagu on näidatud joonisel 34.
2. Võttes katseklaasi klambri vahele, soojendada tema ülemist otsa, kuid mitte keemiseni. Mis toimub?
3. Teostatud katse alusel ütelda: a) kas palju õhku lahustub vees? b) missuguses vees lahustub õhk paremini, kas soojas või külmas?

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse lahustuvuseks?
2. Kas on olemas absoluutselt mittelahustuvaid aineid?
3. Tuua lahuste kontsentratsiooni põhiväljendusviisid.
4. Arvutada, kui palju vett tuleb 200 g puhta soola kohta 10%-lises kaaliumkloriidi lahuses.
5. Sõnastada Henry-Daltoni seadused.
6. Missuguse tähtsusega on mullas olevad vesilahused taimedele?
7. Kuidas väljenduvad õhus olevate gaaside kontsentratsioonid?
8. Kasutades lahustuvuskõveraid (joon. 28) leida:

a) Mitu grammi bertolee soola sisaldab 2 kg temperatuuril 70° C küllastatud lahust?

b) Mitu grammi vett on tarvis võtta selleks, et 350 grammist ammooniumkloriidist valmistada temperatuuril 90° C küllastatud lahus? Mitu grammi seda lahust saame?

c) Kui palju kaaliumnitraati eraldub, kui jahutada 20°-ni C 2 kg tema lahust, mis on küllastatud temperatuuril 70° C?

9. Kui palju lupja võib välja sadestuda 2 kg veest, mis on lubjaga küllastatud temperatuuril 0°, kui teda soojendada kuni 75°-ni C?

10. Leida kristallvee sisaldus protsentides vasksulfaadi kristallhüdraadis ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

11. Leida veetu soola sisaldus protsentides sooda kristallhüdraadis ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$).

12. Magneesiumsulfaadi kristallhüdraat ($MgSO_4 \cdot xH_2O$) sisaldab 51,22% kristallvett. Leida x.

13. Mitu grammi kristalset glaubrisoola ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) on tarvis võtta 3 kg 20%-lise Na_2SO_4 lahuse saamiseks?

14. Mitu grammi kristalset tsinksulfaati ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) võib saada 600 g lahusest, mis sisaldab kaalu järgi 40% veetut $ZnSO_4$?

VIII peatükk.

Valents.

§ 1. Keemiline sugulus. Keemilistes reaktsioonides toimub lähteainete molekulide koostisse kuuluvate aatomite vastastikune mõjustamine. Nende aatomite uue kombinatsiooni tulemusena tekivad reaktsiooni saadused. Jõudusid, mis mõjuvad aatomitele nende ühinemisel molekuliks, samuti ka neid, mis neid hoiavad molekulis üksteise lähedal, nimetatakse keemiliseks suguluseks. Sellise nimetuse esitas Albert Magnus juba 1250. a. Nii tekkis see nimetus keemia arengu väga varajasel perioodil. Tol ajal arvati, et ainult üksteisega sarnased, „suguluses" olevad ained ühinevad üksteisega keemiliselt. Tegelikult osutus asi just vastupidiseks: mida järsemalt erinevad elemendid üksteisest, seda kergemini nad ühinevad ja seda püsivamaid aineid nad moodustavad. Vaatamata sellele on termin „keemiline sugulus" jäänud püsima kuni käesoleva ajani.

Keemilise suguluse jõud mõjuvad ainult väga lühikesel kaugusel. Seetõttu tuleb ained nende vahel keemilise reaktsiooni tekkimiseks viia väga lähedasse kokkupuutesse. Just selle tõttu toimuvad reaktsioonid kergemini gaasiliste või lahustatud ainete vahel. Samal põhjusel peab küllalt täieliku reaktsiooni kulgemise eesmärgil tahkeid aineid peenestama ja hoolikalt üksteisega segama. Keemilise suguluse jõud on valivad: antud element reageerib energiliselt ainult teatud elementidega, teistega reageerib nõrgalt ja kolmandatega ei reageeri üldse. Näiteks ühineb vesinik hästi klooriga, vismutiga aga raskesti, vesiniku ja alumiiniumi ühendit aga pole seni korda läinud saada.

§ 2. Valentsi mõiste. Keemiline sugulus avaldub mitmesuguste elementide aatomite võimes omavahel kindlates koguselistes suhetes ühineda. Näiteks iga hapnikuaatom ühineb vee tekkimisel kahe aatomi vesinikuga — mitte rohkema ega vähemaga;

alumiiniumi aatom ühineb alati kolme aatomi klooriga jne. Siit järeldub keemiliste ühendite koostise püsivuse seadus ja samuti ka see seaduspärasus, et elemendid reageerivad üksteisega ainult kindlates kaalulistes suhetes.

Antud elemendi aatomi omadust ühineda teise elemendi aatomiga, ja selle juures kindlates kaalulistes suhetes, nimetatakse valentsiks. Algmõõduks valentsi määramisel on võetud vesiniku aatom: vesiniku valents on võetud ühikuks. Teiste elementide aatomite valents määratakse sellega, mitme vesinikuaatomiga antud elemendi aatom on suuteline ühinema. Näiteks on metaani valem CH_4. See valem näitab, et süsiniku aatom ühendab enesega ja peab kinni neli aatomit vesinikku: süsinik on neljavalentne. Hapniku aatom ühendab enesega vee tekkimisel kaks vesiniku aatomit, kusjuures tekivad H_2O molekulid: hapnik on kahevalentne.

Kõik elemendid, mis ühinevad vesinikuga, moodustavad järgmisi ühendite tüüpe (R tähistab antud elemendi aatomit):

Ühendi tüüp	RH	RH_2	RH_3	RH_4
Elemendi R aatomi valents .	1	2	3	4
Näide	ClH kloorvesinik	OH_2 vesi	NH_3 ammoniaak	CH_4 metaan

Teised vesinikuühendite tüübid ei ole käesoleval ajal tuntud. Hapniku suhtes on elementidel 8 tüüpi valentse:

Ühendi tüüp .	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
R-i valents .	1	2	3	4	5	6	7	8
Näide . . .	K_2O kaaliumoksüüd	CaO kaltsiumoksüüd	Al_2O_3 alumiiniumoksüüd	CO_2 süsinikdioksüüd	N_2O_5 lämmastikhappe anhüdriid	SO_3 vääveldioksüüd	Mn_2O_7 permangaanhappe anhüdriid	OsO_4 osmiumtetraoksüüd

Seni ei ole saadud ühendeid, milles elemendid avaldaksid suuremat valentsi kui 8. Selle tõttu loetakse valentsi 8 piiriliseks.

Nagu V peatükis mainitud, on olemas rühm väärisgaase, mille tähelepanuväärsemaks omaduseks on täielik keemiliste ühendite moodustamise võime puudumine. See asjaolu sunnib nimetatud rühma elementide valentsi lugema nulliks. Nii on siis käesoleval ajal kindlaks määratud üheksa valentsiastet (0 kuni 8).

§ 3. Aatomi ehituse tuuma- (nukleaarne) teooria. Rida fakte vihjab sellele, et aatom ei ole jagamatu osake. Sellele vihjavad lihtsamad kehade elektriseerimise katsed hõõrumise teel. Metall, kaotades soojenemisel negatiivselt laetud osakesi — elektrone,

laadub ise positiivselt. Edasi tuntakse mõningate elementide aatomite lagunemise nähtusi, mille puhul tekivad väiksemad elektriliselt laetud osakesed. Seda nähtust — radioaktiivsust — vaatleme edaspidi. Peale selle on veel rida teisi nähtusi, mis tõendavad aatomi keerulist struktuuri.

Metalli soojendamise katsed näitavad, et kõige kergemini eraldatavateks aatomi struktuuri osakesteks on elektronid — negatiivse elektri osakesed. Aatom ise aga on elektriliselt neutraalne. Nii kujutab aatom enesest keerulist süsteemi, mis koosneb positiivselt ja negatiivselt laetud osakestest (vastasmärkidega laengute võrdsus). Elektron on negatiivse elektri osake (nagu aatom). Teda tähistatakse tähega *e*. Elektroni laeng on võetud ühikuks ($e = -1$).

Elekter on materiaalne. Elektrivool metalljuhtmes kujutab sisuliselt enesest materiaalsete osakeste — elektronide voolu. Need on samad elektronid, mis kuuluvad aatomi koostisse.

Samanimelise elektriga laetud osakesed, nagu see on teada füüsikast, tõukuvad üksteisest eemale. Selle jõu järgi, millega nad üksteisest eemale tõukuvad, võib otsustada nende laengu suuruse üle. Ühikuks on võetud laeng, mis tõukab temaga võrdset laengut, mis asub õhuta ruumis 1 cm kaugusel esimesest, ühedüünilise jõuga (1 düün $= \frac{1}{981}$ g). Selle ühiku nimetuseks on laengu elektrostaatiline ühik. Laengu praktilise ühikuna kasutatakse sellest $3 \cdot 10^9$ korda suuremat ühikut. Seda nimetatakse kuloniks. Järelikult üks kulon võrdub $3 \cdot 10^9$ elektrostaatilise ühikuga.

Elektroni laengut on mõõtnud paljud teadlased. Kõige täpsemaid andmeid sai mitmeaastase töö tulemusena ameerika füüsik Millikan. Ta tegi kindlaks, et üks laengu elektrostaatiline ühik võrdub 2 095 000 000 elektroni laenguga. Siit saame elektroni laengu suurusena:

$$e = \frac{1}{2\,095\,000\,000} = 4{,}774 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostaatilist ühikut.}$$

Kasutades viimast suurust on lihtne arvutada elektroni laengu suurust kulonites:

$$e = \frac{4{,}774 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^9} = 1{,}59 \cdot 10^{-19} \text{ kulonit.}$$

Täpsemalt on see suurus võrdne $1{,}5921 \cdot 10^{-19}$ kuloniga.

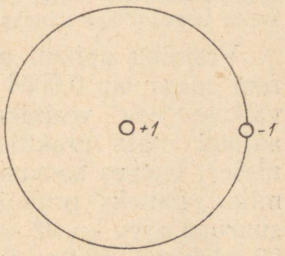
Kui loendada elektronide arv, mis oma masside summana annaksid 1 grammi, siis saaksime 10^{27} elektroni.

Kujutluse sellest hulgast annavad järgmised kõrvutamised. Üks elektron tõukab teist 1 cm kaugusel lõpmatu väikese jõuga (umbes $2{,}3 \cdot 10^{-22}$ grammi). Isegi kui elektronide-vahelist kaugust vähendada ühe miljondikuni millimeetrist, toimuks elektronide vastastikune eemaletõukamine jõuga $\frac{1}{40\,000}$ mg. Kui aga 1 g elektrone eemaldada teisest samasugusest laengust ühe miljoni kilomeetri kaugusele, siis oleks nende eemaletõukamisjõud siiski veel 20 000 000 kilogrammi.

Kui 1 g elektrone paigutada päikesele ja teine maakerale (kaugus 150 miljonit km), siis oleks nende laengute vastastikune eemaletõukamine veel võrdlemisi suur — 1200 kg.

Küsimuse kohta, kuidas on ehitatud aatom, kuidas on paigutatud temas negatiivsed ja positiivsed laengud, missugused osakesed omavad neid laenguid, on esitatud mitu teooriat. Inglise füüsik Thomson püstitas 1911. a. oletuse, et aatom kujutab enesest „positiivse elektri merd", milles elektronid on paigutatud teatud kindla korra järgi.

On aga fakte, mis räägivad sellest, et ruumala aatomis ei ole tervikuna täidetud positiivsest laengust, vaid see laeng on koondunud võrdlemisi väikesse aatomi tuuma. Selle põhjal esitas inglise füüsik Rutherford nn. tuumalise (nukleaarse) aatomimudeli. Selle teooria seisukohalt koosneb iga elemendi aatom positiivselt laetud tuumast, mille ümber liiguvad elektronid. 1913. a. töötas taani füüsik Nils Bohr välja vesiniku aatomi ehituse teooria. Vesiniku aatom koosneb positiivselt laetud tuumast ja ühest elektronist, mis tiirleb selle ümber (joon. 35). Vesiniku aatomi tuumal on vähim seni tuntud positiivne laeng ja teda nimetatakse p r o o t o n i k s. Prootoni laeng võrdub oma suuruselt elektroni laenguga, on aga vastupidise märgiga (prootoni laeng = 1, elektroni laeng = —1; summas on vesiniku aatomi laeng null — aatom on elektriliselt neutraalne).



Joon. 35. Vesiniku aatomi ehituse skeem.

Raadius orbiidil, mida mööda tiirleb elektron tuuma ümber, võrdub 0,53 Å = 0,53 · 10^{-8} cm. Selle suurusega on ligikaudselt võrdne ka vesiniku aatomi raadius. Elektroni tiirlemise kiirus on määratu suur: ta teeb umbes 10^{15} tiiru sekundis. Elektroni suurus ei ole veel täpselt kindlaks määratud. Kui elektron võtta leppeliselt kerana, siis oleks tema läbimõõt umbes 3 · 10^{-13} cm, s. t. ligi 40 000 korda väiksem kui vesiniku aatom. Prootoni läbimõõt on 7,7 · 10^{-17} cm. Nii on siis prooton umbes 4000 korda väiksem elektronist ja tervikuna 140 000 000 korda väiksem aatomist.

Nendest suurustest kujutluse saamiseks suurendame leppeliselt prootoni raadiuse kuni 1 mm-ni (umbes nööpnõelapea suuruseks). Võrdeliselt suurendatuna oleks elektroni raadius 4 m ja vesiniku aatomi raadius 140 km. Niisiis kujuneks vesiniku aatom 140 km raadiusega keraks, mille keskmes asub nööpnõelapea-suurune prooton. Selle keskme ümber tiirleks 140 km kaugusel määratu kiirusega väikese maja suurune elektron. Sellisest võrdkujutlusest selgub, et elektroni ja prootoni mõõted on palju kordi väiksemad nendevahelisest kaugusest aatomis. Teiste sõnadega, elektroni ja prootoni ruumala kokku moodustavad ainult väga pisikese osa kogu aatomi ruumalast. Umbes samasugust

suhet võib kindlaks teha ka teiste elementide aatomitel. „Aatomi struktuur on kaugelt vähem tihe kui meie päikesesüsteemi struktuur," märgib inglise füüsik Aston. Kui näiteks õnnestuks koondada tihedaks massiks kõikide inimkeha moodustavate aatomite prootonid ja elektronid, siis saaksime B. V. Nekrassovi järgi vaevaltmärgatava tolmutera. 1 m^3 plaatina tihendatud mass moodustaks mitte üle 1 mm^3 jne.

Elektroni mass on $9 \cdot 10^{-28}$ g, prootoni mass aga $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. Nii on prootoni mass umbes 1800 korda elektroni massist suurem. Prooton ise aga on, nagu eespool märgitud, mõõdetelt elektronist märgatavalt väiksem. Järelikult peab prootoni aine olema väga suure tihedusega.

Ligikaudsete arvutuste järgi omaks 1 cm^3 tihedat prootoni ainet määratu suurt kaalu — umbes $8 \cdot 10^{18}$ tonni, mis massilt vastaks rauast kuubile, mille serva pikkus oleks 1000 km. Kui aastane malmitoodang ulatuks 20 miljoni tonnini, siis sellise malmihulga tootmiseks, mis vastaks massilt 1 m^3 prootoni massile, kuluks mitte vähem kui $4 \cdot 10^{11}$ aastat. Elektroni aine tihedus on väiksem. Arvutus annab $2 \cdot 10^{11}$ g/cm^3 = $2 \cdot 10^5$ t/cm^3. Nii on elektroni aine 40 000 000 000 000 korda vähem tihe kui prootoni aine, ta on aga sada miljonit korda tihedam kui näiteks selline metall nagu plaatina.

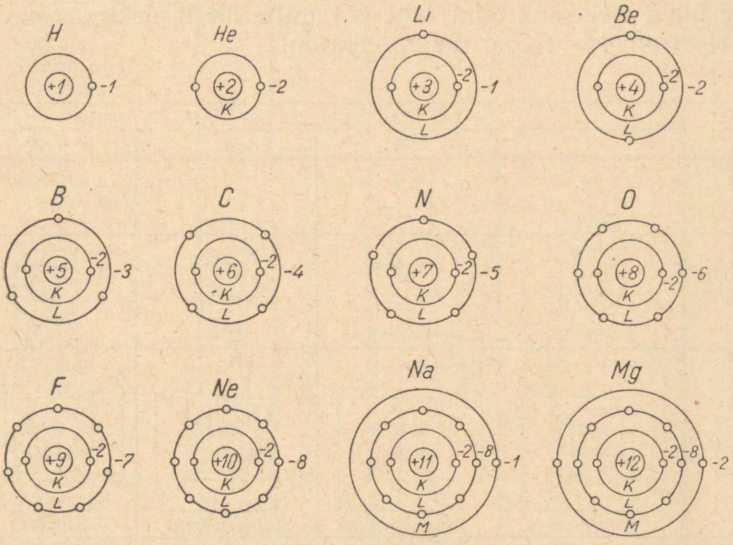
Vesiniku aatomi mass võrdub 1,008 h.-ü. (aatomkaal); elektroni mass on 0,0054 h.-ü. Nii moodustab elektroni mass ainult väikese osa vesiniku aatomi massist. Järelikult on vesiniku aatomi mass praktiliselt koondunud aatomi tuumasse (prootonisse). Umbes samasugune suhe esineb ka teiste elementide aatomites, näiteks uraanil, mille aatom sisaldab teistega võrreldes suurima arvu — 92 — elektrone. Uraani aatomi mass on 238 h.-ü., 92 elektroni mass aga on 0,0054 h.-ü. · 92 = 0,4968 h.-ü., mis moodustab ainult 0,2% uraani aatomi massist tervikuna.

Rutherfordi, Bohri, Sommerfeldt'i jt. poolt põhiliselt väljatöötatud teooria järgi koosnevad ka kõigi teiste elementide aatomid positiivselt laetud tuumast ja teatud arvust (eri aatomitel erinevast) elektronidest. Aatomi tuuma positiivne laeng ja planetaarsete elektronide arv suurenevad pidevalt koos aatomi suurenemisega, kusjuures aatom tervikuna jääb elektriliselt neutraalseks: elektronide üldine arv on alati võrdne aatomi tuuma positiivse laengu arvulise suurusega. Näiteks kaltsiumi aatomi tuuma laeng võrdub +20-ga. Kaltsiumi aatom sisaldab 20 elektroni, millest igaühel on laeng —1. Kõikide elektronide laengute summa on —20. Kaltsiumi aatomi kogulaeng on

$$\underset{\text{aatomi tuuma laeng}}{(+20)} + \underset{\text{kõikide elektronide laeng}}{(-20)} = \underset{\text{aatomi laeng tervikuna}}{0}$$

Elektronid tiirlevad aatomis ringjoonelistel või elliptilistel orbiitidel sarnanevalt sellega, kuidas planeedid tiirlevad ümber päikese. Seoses sellega said ka elektronid ise p l a n e t a a r s e t e

elektronide nimetuse. Kui aatomis on tunduv arv elektrone, siis nende liikumise orbiidid rühmituvad teatud viisil, moodustades elektronkihid. Neid elektronkihte on hakatud nende kauguse järjekorras, alates aatomi tuumast, tähistama tähtedega *K, L, M, N* jne. Joonisel 36 on skemaatiliselt kujutatud mõningate aatomite ehitus Kosseli järgi [1]. Ühte elektronkihti kuuluvad elektronid on



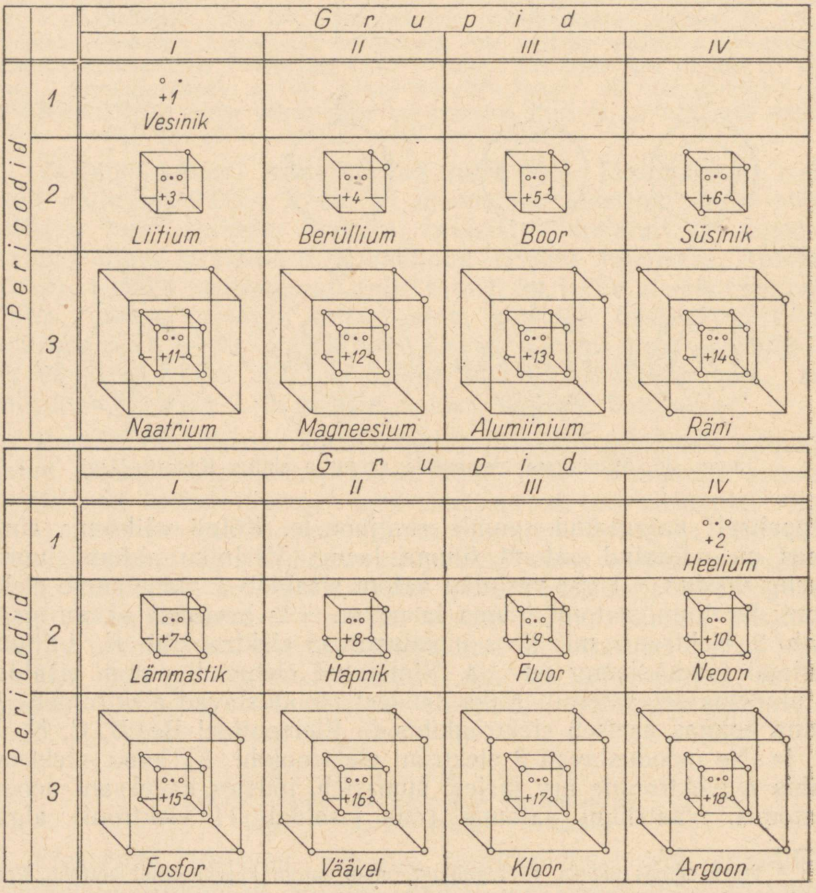
Joon. 36. Mõningate elementide aatomite ehitus Kosseli järgi.

leppeliselt paigutatud samale ringjoonele. Kõige väiksema ringi sees on näidatud aatomi tuuma laeng. Vesiniku aatomi tuuma laeng võrdub +1-ga; vesiniku aatom sisaldab 1 planetaarse elektroni. Heeliumi aatomi tuuma laeng on +2; heeliumi aatom sisaldab 2 elektroni, mis koos moodustavad elektronkihi *K*. Liitiumi aatomi tuuma laeng on +3. Nimetatud elemendi aatom sisaldab 3 planetaarset aatomit. Kaks nendest moodustavad elektronkihi *K*, kuna kolmas asetseb elektronkihis *L*. Elementidel Be, B, C, N, O, F ja Ne moodustavad 2 elektroni elektronkihi *K*, kuna elektronkihis *L* elektronide arv järjest suureneb, tõustes kaheksani neooni aatomis. Naatriumi aatomis (mis sisaldab 11 elektroni) algab

[1] Tuleb silmas pidada, et tegelikult omab aatom keerulisemat ehitust. Peale selle on aatom ruumiline (kolme mõõtega), mitte aga tasapinnaline süsteem, nagu see on joonisel.

kolmanda elektronkihi *M* täitumine jne. Elektronide paigutus elektronkihtides on mõningate elementide kohta toodud tabelis lk. 125 (esimeses lahtris on toodud elemendi number elementide üldise nimestiku järgi).

Iga elektronkiht võib sisaldada teatud kindlast arvust mitte rohkem elektrone; tuumale lähim elektronkiht *K* saab sisaldada mitte üle 2 elektroni, teine kiht (*L*) mitte üle 8 elektroni jne. Välises elektronkihis ei ole üle 8 elektroni.

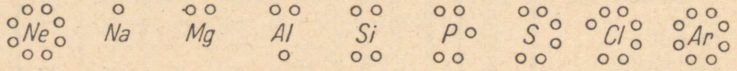


Joon. 37. Mõningate elementide aatomite ehituse skeemid Lewis'e järgi.

Elektronide paiknemine kihtide kaupa mõningate elementide aatomites.

Nr.	Element	Aatomi tuuma laeng	Elektronkihid							Kokku elektrone aatomis
			K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*	
1.	Vesinik	1	1	—	—	—	—	—	—	1
2.	Heelium	2	2	—	—	—	—	—	—	2
3.	Liitium	3	2	1	—	—	—	—	—	3
4.	Berüllium	4	2	2	—	—	—	—	—	4
5.	Boor	5	2	3	—	—	—	—	—	5
6.	Süsinik	6	2	4	—	—	—	—	—	6
7.	Lämmastik	7	2	5	—	—	—	—	—	7
8.	Hapnik	8	2	6	—	—	—	—	—	8
9.	Fluor	9	2	7	—	—	—	—	—	9
10.	Neoon	10	2	8	—	—	—	—	—	10
11.	Naatrium	11	2	8	1	—	—	—	—	11
12.	Magneesium	12	2	8	2	—	—	—	—	12
13.	Alumiinium	13	2	8	3	—	—	—	—	13
14.	Räni	14	2	8	4	—	—	—	—	14
15.	Fosfor	15	2	8	5	—	—	—	—	15
16.	Väävel	16	2	8	6	—	—	—	—	16
17.	Kloor	17	2	8	7	—	—	—	—	17
18.	Argoon	18	2	8	8	—	—	—	—	18
19.	Kaalium	19	2	8	8	1	—	—	—	19
20.	Kaltsium	20	2	8	8	2	—	—	—	20
29.	Vask	29	2	8	18	1	—	—	—	29
30.	Tsink	30	2	8	18	2	—	—	—	30
31.	Gallium	31	2	8	18	3	—	—	—	31
32.	Germaanium	32	2	8	18	4	—	—	—	32
33.	Arseen	33	2	8	18	5	—	—	—	33
34.	Seleen	34	2	8	18	6	—	—	—	34
35.	Broom	35	2	8	18	7	—	—	—	35
36.	Krüptoon	36	2	8	18	8	—	—	—	36
37.	Rubiidium	37	2	8	18	8	1	—	—	37
38.	Strontsium	38	2	8	18	8	2	—	—	38
47.	Hõbe	47	2	8	18	18	1	—	—	47
48.	Kadmium	48	2	8	18	18	2	—	—	48
49.	Indium	49	2	8	18	18	3	—	—	49
50.	Tina	50	2	8	18	18	4	—	—	50
51.	Antimon	51	2	8	18	18	5	—	—	51
52.	Telluur	52	2	8	18	18	6	—	—	52
53.	Jood	53	2	8	18	18	7	—	—	53
54.	Ksenoon	54	2	8	18	18	8	—	—	54
55.	Tseesium	55	2	8	18	18	8	1	—	55
56.	Baarium	56	2	8	18	18	8	2	—	56
79.	Kuld	79	2	8	18	32	18	1	—	79
80.	Elavhõbe	80	2	8	18	32	18	2	—	80
81.	Tallium	81	2	8	18	32	18	3	—	81
82.	Seatina	82	2	8	18	32	18	4	—	82
83.	Vismut	83	2	8	18	32	18	5	—	83
84.	Poloonium	84	2	8	18	32	18	6	—	84
85.	Astatiinum	85	2	8	18	32	18	7	—	85
86.	Radoon	86	2	8	18	32	18	8	—	86
88.	Raadium	88	2	8	18	32	18	8	2	88

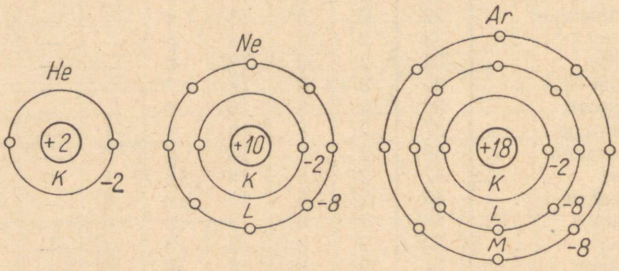
Teistsugused aatomi ehituse skeemid annab ameerika teadlane Lewis. Lähtudes aatomi kuubitaolisest kujust tõstab ta esile mitte elektronide eneste ruumilise paigutuse, vaid nende orbiitide elektrilised raskuskeskpunktid. Joonisel 37 on toodud mõningate elementide aatomite ehituse skeemid Lewis'e järgi. Käepärasuse mõttes esitas Lewis lihtsustatud kujutamisviisi, mille juures näidatakse



Joon. 38. Lihtsustatud skeemid Lewis'e järgi.

elektronide arvu ainult välises elektronkihis (joon. 38). Elektronide arvu sisemistes kihtides loetakse tuntuks.

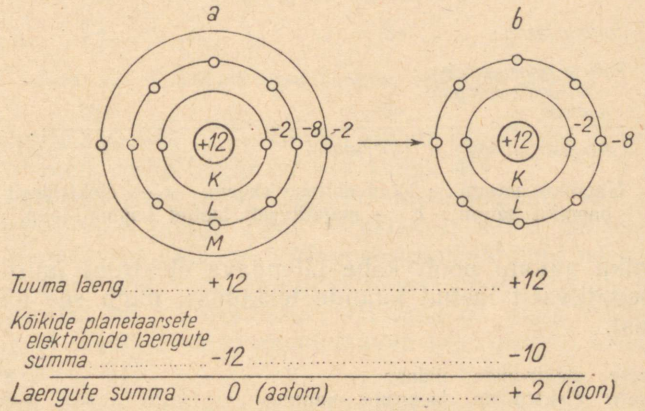
§ 4. Ioonide tekkimine. Elementide keemilised omadused on otseses seoses nende aatomite struktuuri iseärasustega ja vastupidi: lähtudes elementide keemilistest omadustest võib saada kujutluse elektronide asetuse iseloomust aatomis. Selle küsimuse uurimine näitas, et keemikule ei ole seejuures tähtis, kui suur on elektronide koguarv, vaid missugune on nende vastastikune asetus aatomis. Teiste sõnadega, elementide keemilistele omadustele



Joon. 39. Heeliumi, neooni ja argooni aatomite ehituse skeemid.

avaldab suurt mõju elektronkihtide, eriti välimise elektronkihi struktuur, mõnikord aga ka ligema sisemise oma. Nii on elemendid, mis sisaldavad välises elektronkihis 8 elektroni (või 2 kihis *K*), keemiliselt mitteaktiivsed. Siia kuuluvad väärisgaasid (heelium, neoon, argoon jt.). See fakt tõendab, et nimetatud elektronkihid on eriti püsivad. Mõne teise elektronide arvu puhul väliskihis on elementide aatomid suutelised sealt elektrone kaotama või sinna juurde võtma. Seejuures nad püüavad oma väliskihti viia

ligema väärisgaasi stabiilse 8-elektronilise väliskihi taoliseks (või kuni 2-elektronilise väliskihini, mis on iseloomulik heeliumile). Aatomi poolt elektronide kaotamine või nende juurdevõtmine rikub aatomi elektrilise neutraalsuse. Aatom muutub seejuures kas positiivselt või negatiivselt laetud i o o n i k s. Magneesiumi aatom näiteks võib vastavates tingimustes kaotada 2 elektroni, mis moodustavad kihi *M*; seejuures tekib magneesiumi ioon, millel on



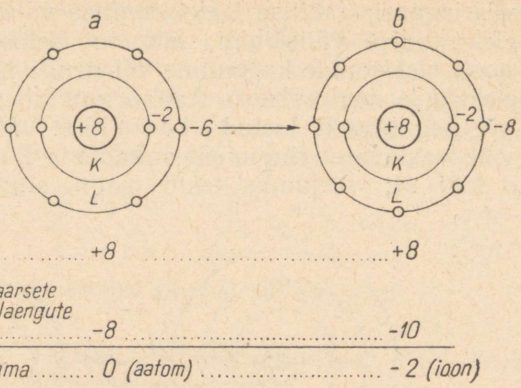
Joon. 40. Magneesiumi aatomi ja iooni ehituse skeem. *a* — elektriliselt neutraalne magneesiumi aatom; *b* — positiivselt laetud kahevalentne magneesiumi ioon.

väliseks kihiks 8-elektroniline *L*-kiht (joon. 40). Magneesiumi aatomi poolt 2 elektroni kaotamine põhjustab positiivselt laetud iooni tekkimist, nagu nähtub alljärgnevast arutelust.

	oli	sai
Planetaarsete elektronide üldarv	12	10
Planetaarsete elektronide laengute summa	—12	—10
Magneesiumi aatomi tuuma laeng[1]	+12	+12
Kogu süsteemi laengute summa	0 (aatom)	+2 (ioon)

Hapniku aatomid võtavad vastavates tingimustes kergesti 2 elektroni oma väliskihti juurde, kusjuures kiht *L*, mis sisaldab 6 elektroni, muutub stabiilseks 8-elektroniliseks (joon. 41).

[1] Aatomi tuuma laeng jääb kõikides keemilistes reaktsioonides, millest antud element osa võtab, muutumatuks (muutub ainult elektronide arv aatomis enamikul elementidest väliskihi elektronide arvel).



Joon. 41. Hapniku aatomi ja iooni ehituse skeem. *a* — elektriliselt neutraalne hapniku aatom; *b* — negatiivselt laetud hapniku-ioon.

Hapniku aatomi poolt kahe täiendava elektroni juurdevõtmine tingib negatiivselt laetud ioonide tekkimise, nagu see nähtub alljärgnevast.

	oli	sai
Planetaarsete elektronide üldarv	8	10
Planetaarsete elektronide laengute summa	—8	—10
Hapniku aatomi tuuma laeng	+8	+8
Kogu süsteemi laengute summa	0 (aatom)	—2 (ioon)

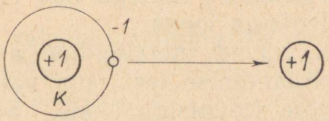
Niisiis:

1. *Teatud arvu elektronide kaotamine elektriliselt neutraalse aatomi poolt põhjustab sama arvu positiivsete laengutega iooni tekkimist.*
2. *Teatud arvu elektronide juurdevõtmine elektriliselt neutraalse aatomi poolt põhjustab sama arvu negatiivsete laengutega iooni tekkimist.*

Aatomi muutumisega iooniks käib kaasas rea tema omaduste muutumine: muutuvad aatomi raadius ja tema välise elektronkihi struktuur, ta pole enam elektriliselt neutraalne (omandatakse täiendav positiivne või negatiivne laeng).

Elektriliselt neutraalse aatomi poolt elektronide äraandmine või juurdevõtmine põhjustab ka teisi sügavaid muutusi. Nii on broom neutraalsete aatomite näol inimesele kahjulik, broomi ioonid aga mõjuvad närvisüsteemile rahustavalt ja on ravimiks. Fosfori aatomid on taimedele mürgiks, fosfori ioonid aga on tähtsamate väetusainete koosteosaks, jne.

§ 5. Elementide valents aatomi ehituse teooria seisukohalt. Liitainete keemilise koostise ja valemite uurimise teel saadud elementide valentsi võrdlemine antud elemendi aatomite poolt tekitatavate ioonide laengu suurusega viib meid järeldusele, et elemendi valentsi määrab sisuliselt iooni laeng. Nii on vesinik ühevalentne.



Joon. 42. Positiivse vesiniku-iooni tekkimise skeem.

See on tingitud sellest, et vesiniku aatom keemilises reaktsioonis moodustab iooni, mille laeng on +1 (joon. 42).

Mitmesuguste elementide aatomid moodustavad kas positiivselt või negatiivselt laetud ioone. Vastavalt sellele tuntakse positiivset ja negatiivset valentsi. Magneesiumi aatomid näiteks moodustavad positiivseid kahelaengulisi ioone (joon. 40) ja magneesium on positiivselt kahevalentne. Hapnik on negatiivselt kahevalentne, sest tema aatomid moodustavad negatiivseid kahelaengulisi ioone (joon. 41).

Käsitletu lubab kindlaks määrata järgmised väited:

1. *Kui elektriliselt neutraalne aatom keemilise reaktsiooni jooksul kaotab elektrone, siis muutub ta positiivse valentsiga iooniks.*
2. *Elemendi positiivne valents võrdub arvuliselt aatomi poolt kaotatavate elektronide arvuga.*
3. *Kui elektriliselt neutraalne aatom keemilise reaktsiooni jooksul võtab elektrone täiendavalt juurde, siis muutub ta seejuures negatiivse valentsiga iooniks.*
4. *Elementide negatiivne valents on arvuliselt võrdne elektriliselt neutraalse aatomi poolt täiendavalt juurdevõetavate elektronide arvuga.*

Elektrone, mis moodustavad välise elektronkihi ja põhjustavad elementide valentsi, nimetatakse valentselektronideks.

Tüüpiliste metallide ja vesiniku aatomitel on väliskihis väike arv elektrone (1, 2, 3), kusjuures nad hoiavad neid keemilise reaktsiooni jooksul palju nõrgemalt kinni kui metalloidide aatomid. Selle tõttu annavad metallide aatomid võrdlemisi kergesti need elektronid ära ja muutuvad positiivseteks ioonideks. Negatiivseid ioone metallid moodustada ei saa. Selle tõttu avaldavad nad reakt-

sioonides alati positiivset valentsi. Tüüpiliste metalloidide aatomite välises elektronkihis on võrdlemisi suur arv elektrone (4, 5, 6, 7) ja nad hoiavad neid palju tugevamini kinni kui metallid omi väliskihi elektrone. Ioonide tekitamisel on metalloidide aatomitel kalduvus oma väliskihti elektrone täiendavalt juurde võtta metallidelt või vesinikult, millega nad reageerivad, ja moodustada negatiivse valentsiga ioone.

Teatud tingimustes võivad metalloidide aatomid moodustada ioone ka elektronide äraandmise teel oma välisest elektronkihist, andes sel viisil positiivse valentsiga ioone. Sellised juhud esinevad metalloidide reageerimisel hapnikuga. Näiteks väävli aatomil on järgmine ehitus[1]: +16|2) 8) 6). Väävli reageerimisel hapnikuga ei suuda väävli aatom oma väliskihti elektrone juurde võtta, sest et hapnik hoiab oma valentselektrone tugevamalt kinni kui väävel. Väävel on sunnitud omad elektronid hapnikule ära andma. Väävli aatomi poolt 6 elektroni äraandmine, mis moodustasid tal väliskihi, viib iooni moodustumisele, mille ehitus on: +16|2) 8). Selle iooni laeng on: (+ 16) + (—1 · 2) + (—1 · 8) = +6. Järelikult on väävel hapnikuühendites positiivselt valentne.

Metallide ja vesiniku aatomid hoiavad valentselektrone nõrgemini kui väävel. Nendega reageerimisel väävli aatom täiendab oma välist elektronkihti kuni 8 elektronini. Tekib väävli ioon ehitusega: +16|2) 8) 8) ja selle laeng on: (+16) + (—1 · 2) + + (—1 · 8) + (—1 · 8) = —2. Niisiis on väävel vesiniku- ja metallide ühendites negatiivse valentsiga. See esineb ka teistel metalloididel. Järelikult:

metalloidid on ühendites vesinikuga või metallidega negatiivse valentsiga ja hapnikuühendites positiivse valentsiga.

Väärisgaaside (heeliumi, neooni, argooni jt.) aatomite väliskihis on piiriline elektronide arv (heeliumil 2 ja teistel 8), s. t. nad on püsivad (joon. 39). Need gaasid on keemiliselt mitteaktiivsed ja nende valents on null.

Elementide valentsi kohta andmete saamiseks tuleb kasutada Mendelejevi tabelit.

Ülalkäsitletust on selge, et elemendi tähtsam keemiline omadus — valents — on põhiliselt olenev valentselektronidest. Ei saa aga viia kõiki elementide omadusi olenevusse ainult sellest, sest siis peaks järeldama, et kõik ühevalentsed elemendid on üksteisega

[1] Vertikaalse joonega on eraldatud aatomi tuuma positiivne laeng, kuna sulgudega on märgitud elektronkihid. Arv sulu ees näitab, mitu elektroni on antud kihis.

täiesti sarnased, mida aga tegelikult ei esine. Nii on ühevalentne kaalium igas suhtes (välja arvatud valents) järsult erinev ühevalentsest hõbedast. Kaalium on keemiliselt väga aktiivne: juba külmalt lagundab ta vett, broomiga ühineb plahvatades, oksüdeerub kergesti jne. Ükski neist reaktsioonidest pole iseloomulik hõbedale.

§ 6. Muutuv valents. Lämmastik moodustab hapnikuga sellise ühendite rea: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 ja N_2O_5. Lämmastiku valents on nendes vastavalt +1, +2, +3, +4 ja +5. Me ütleme, et lämmastikul on m u u t u v valents. Ühendeid, kus lämmastik oleks positiivselt suurema valentsiga kui +5, ei tunta. Nii on +5 lämmastikul tema k õ r g e i m a k s positiivseks valentsiks. Teised selle elemendi valentsid (+1, +2, +3, +4) on tema m a d a l a m a t e k s valentsideks.

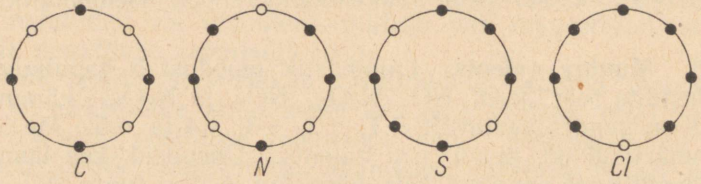
Elemendi kõrgeim positiivne valents on määratud tema aatomi välise elektronkihi struktuuri poolt. Skeemi kohaselt on lämmastiku aatomi ehitus: +7|2) 5). Välises elektronkihis on 5 elektroni. Lämmastiku kõrgeim positiivne valents, nagu eespool nimetatud, on arvuliselt võrdne sama arvuga (+5). Selline side eksisteerib paljudel elementidel. Nii moodustab väävel ühendid SO_2 ja SO_3, milledes ta on 4- ja 6-valentne. Väävli aatomi ehituse skeem on: +16|2) 8) 6). See skeem näitab, et väävli aatomi väliskihis on 6 elektroni, väävli kõrgeim positiivne valents on samuti +6. Kloori kõrgeim valents on +7, kloori aatomi välises elektronkihis on 7 elektroni jne. Järelikult:

paljude elementide kõrgeim positiivne valents on arvuliselt võrdne nende aatomi väliskihti moodustavate elektronide arvuga [1].

§ 7. Abeggi reegel. Kõrgeim positiivne valents (valents hapniku järgi), nagu juba märgitud eelmises paragrahvis, määratakse valentselektronide arvuga, mis j u b a o n neutraalses aatomis ja moodustavad tema välise elektronkihi. Metalloidi negatiivne valents (valents vesiniku järgi) määratakse selle elektronide arvuga, mis välises kihis p u u d u b kuni 8-ni. Näitena on joonisel 43 kujutatud süsiniku, lämmastiku, väävli ja kloori aatomite väliskihid eraldi. Selles kihis olevad elektronid, mida aatom kao-

[1] Tuleb märkida, et mõningatel elementidel võtavad kõrgeima positiivse iooni moodustamisest osa mitte ainult välise elektronkihi elektronid, vaid ka ligema sisemise kihi elektronid. Siia kuuluvad sellised metallid nagu Cu, Cr, Mn, Fe jt. Nendest räägime pikemalt edaspidi.

tab tema üleminekul positiivseks iooniks, on märgitud mustade ringikestena; elektronid aga, mida metalloidide aatomid juurde võtavad, on märgitud heleda ringina. Lämmastikul näiteks on positiivne valents 5 ja negatiivne —3. Liites nii ühte kui teist valentsi



Joon. 43. C, N, S ja Cl aatomite välise elektronkihi ehitus.

märkivad arvud, saame 3+5 = 8. Analoogiline nähtus esineb ka kõigil teistel metalloididel. Selle alusel on tuletatud Abeggi reegel:

kõrgeima positiivse ja kõrgeima negatiivse valentsi summa on metalloididel 8.

Järgnevas tabelis on toodud Abeggi reegli kasutamise näiteid mõningatel metalloididel:

Element	Elektronide arv välises elektronkihis (valentselektronid)	Valents		
		Kõrgeim positiivne valents	Negatiivne valents	Kokku
Süsinik	4	4	4	8
Räni	4	4	4	8
Lämmastik	5	5	3	8
Fosfor	5	5	3	8
Väävel	6	6	2	8
Kloor.	7	7	1	8

Metallide aatomite suhtes (nad ei tekita negatiivseid ioone) ei ole Abeggi reegel kasutatav.

Kasutades Abeggi reeglit võib tuntud kõrgeima positiivse valentsi järgi leida negatiivset ja vastupidi. Näiteks on seleeni kõrgeim positiivne valents 6. Selle elemendi negatiivse valentsi leiame vahest 8 — 6 = 2. Järelikult on seleeni negatiivne valents —2. Arseeni negatiivne valents on —3, tema suurim postiivne valents on +5 (8 — 3 = 5) jne.

§ 8. Liitainete tekkimine elementidest. Keemilises reaktsioonis tekib kahe elemendi vahel nagu võitlus valentselektronide pärast: ühe elemendi aatomid püüavad teise elemendi aatomite arvel täiendavalt liita enesega veel elektrone selleks, et oma elektronide väliskihti täiendada kuni 8-ni. Küsimuse, kumma elemendi aatomid annavad oma elektronid ära, otsustab valentselektronide sideme energia aatomis; erinevatel elementidel on ta erisugune: metalloididel on ta suurem kui metallidel ja vesinikul.

Näitena vaatleme kloorvesiniku (HCl) molekuli tekkimist vesinikust ja kloorist. Kloori aatomil on struktuur: +17|2) 8) 7). Välises kihis on tal 7 elektroni. Klooril kui metalloidil on tugevam side elektronidega kui vesinikul. Reaktsiooni puhul nende elementide vahel vesiniku aatom kaotab elektroni, mis ühineb kloori elektronidega püsiva 8-elektronilise kihi moodustumisel. Selle juures saadava kloori-iooni skeem on 17|2) 8) 8) ja tema laeng: $(+17)+(-1\cdot 2)+(-1\cdot 8)+(-1\cdot 8)=-1$. Negatiivselt ühevalentse kloori-iooni tekkimist võib väljendada valemiga

Cl	+	e	=	Cl^-
elektriliselt neutraalne kloori aatom		elektron		negatiivselt ühevalentne kloori ioon

Vesiniku aatom, andes elektroni ära, muutub positiivselt ühevalentseks iooniks:

H	—	e	=	H^+
elektriliselt neutraalne vesiniku aatom		elektron		positiivselt ühevalentne vesiniku ioon

Positiivselt valentne vesiniku ioon ja negatiivselt valentne kloori ioon, olles laetud vastupidiselt, lähenevad teineteisele ja moodustavad elektriliselt neutraalse kloorvesiniku molekuli:

$$H^+ + Cl^- = HCl$$

Liitainete molekulide tekkimisel positiivselt valentsete ioonide positiivne laeng küllastub negatiivselt valentsete ioonide negatiivsete laengutega. Ioonide kombinatsioon, mille juures jääb küllastamata kas või üks laeng (ükskõik, kas positiivne või negatiivne), iseseisvalt (molekuli näol) eksisteerida ei saa. Näiteks sellise koostisega aineid nagu AlO või AlO_2 jne. ei ole: esimeses ühendis alumiiniumi +3 valentsi kohta on —2 hapniku valentsi, teises aga +3 alumiiniumi valentsi kohta on —4 hapniku valentsi. Selline ühend aga nagu Al_2O_3 moodustab iseseisvalt esineva aine — alumiiniumoksüüdi molekule, milles alumiiniumi +6 valentsi kohta on —6 hapniku valentsi ja kogu molekul on elektriliselt neutraalne:

(+6) + (—6) = 0. Sellele analoogiliselt ei ole olemas iseseisvalt esinevat ainet koostisega HO, kuid on olemas aine koostisega H_2O (vesi) jne.

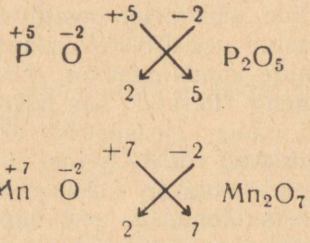
Ülalkäsitletust saab teha järgmised järeldused:

1. *Liitaine molekuli tekkimisel peab olema positiivsete laengute koguarv võrdne negatiivsete laengute koguarvuga.*
2. *Molekulid on tervikus elektriliselt neutraalsed, s. t. ei oma ei vabu negatiivseid ega ka positiivseid laenguid: valentside summa on null.*

Arvestades seda võib soovitada liitainete keemiliste valemite koostamiseks järgmist reeglit.

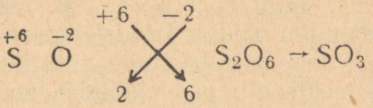
Reegel:	Näide:
Et kirjutada keemilist valemit ühendile, mis koosneb kahest elemendist, on tarvis, lähtudes nende valentsist:	Kirjutada fosfori ja hapniku ühendi valem.
1. Kirjutada kõrvuti nende elementide keemilised märgid[1]	P O
2. Märkida ära elementide valents	+5 −2 P O
3. Valentsi märkivate arvude vähima ühiskordse abil valida indeksid	+5 −2 P_2 O_5

Kui ühinevate elementide valentsid on vastastikku mittejaguvad (nagu näiteks ühendis P_2O_5), siis esimene element astub ühendi molekulisse aatomite arvuga, mis on võrdne teise elemendi valentsiga, ja teine aatomite arvuga, mis on võrdne esimese elemendi valentsiga, näiteks:



[1] Positiivseid ioone moodustavate elementide märgid kirjutatakse keemilistes valemites tavaliselt esimesel kohal.

Kui aga elementide valentsi väljendavatel arvudel on ühiseid jagajaid, siis pärast kirjeldatud võtte kasutamist võib saadud indeksid taandada ühise jagajaga:



Nii võib 3. punkti teostada kahel viisil: vähima ühiskordse abil ja viimati-kirjeldatud viisil, mis sisuliselt on üks ja sama.

Valentsi järgi koostatud valem on empiiriline. Aine molekulaarse valemi määramiseks on peale selle tarvis teada tema molekulkaalu. Paljudel juhtudel lihtsamad empiirilised valemid ühtivad molekulaarsetega.

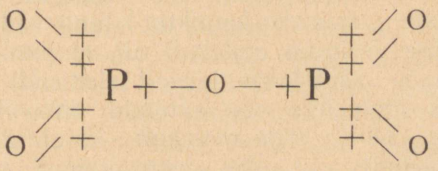
§ 9. Struktuurvalemid. Valemeid, mis näitavad, kuidas on ehitatud liitainete molekulid valentsi järgi, nimetatakse struktuurvalemeiks. Näiteks on vee struktuurvalem järgmine: H + — O — + H. See valem näitab, et negatiivselt kahevalentne hapniku ioon hoiab kinni kahte vesiniku iooni, mis on positiivselt ühevalentsed. Mõnikord märgitakse ioonidevahelist sidet, mis tekib ühe positiivse ja ühe negatiivse valentsi vastastikusest küllastumisest, ühe joonega. Näiteks võib väävelvesiniku struktuurvalemit kujutada:

H + — S — + H ehk H — S — H

Viimasel juhul on tarvis märkida, et igas ühe joonega väljendatud sidemes on varjatud kaks valentsiühikut, mis selle sideme moodustavad: üks on positiivne, teine negatiivne.

Struktuurvalemid ei peegelda kaugeltki mitte molekuli ehituse kogu keerulisust; nad kujutavad ainult skemaatiliselt aatomite või ioonide kombinatsiooni valentsi järgi.

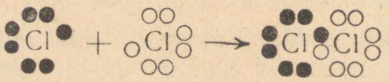
Kasutades struktuurvalemeid on võimalik valentsi järgi tuletada molekulaarseid valemeid. Näiteks saab molekuli, mis koosneb +5-valentsetest fosfori ioonidest ja —2-valentsetest hapniku ioonidest, kujutada järgmise struktuurvalemi abil:



Selle aine molekulaarne valem on P_2O_5 (fosforhappe anhüdriid).

§ 10. Lihtsamate molekulide tüübid. Kosseli teooria selgitab molekulide tekkimise juhtumeid vastupidiselt laetud ioonidest. Lihtainete molekulide, nagu H_2, O_2, Cl_2 jt. tekkimist ta selgitada ei suuda. Selle tühemiku täidab Lewis'e teooria.

Vastavalt Lewis'e teooriale teostub aatomitevaheline side molekulis ühe või kahe elektronipaari tekkimise teel elektronidest, mis kuuluvad eri aatomitele. Elektronipaari moodustavad elektronid muutuvad ühinevate aatomite juures ühiseks: nad tiirlevad orbiitidel, mis haaravad mõlema aatomi tuuma, ja niiviisi seovad neid molekuliks. Näiteks kloori molekuli Cl_2 tekkimist aatomitest saab kujutada järgmise skeemiga:



esimene kloori aatom — teine kloori aatom — kloori molekul

Sellel skeemil on ühe klooriaatomi väliskihi elektronid märgitud mustade ringidena ja teise omad heledatega. Kloori aatomeid molekuliks siduv elektronipaar on paigutatud selle elemendi keemiliste märkide vahele.

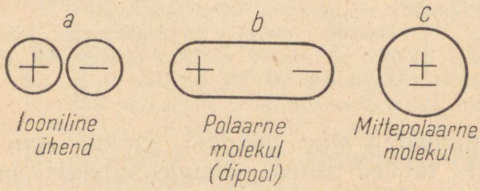
Sageli märgitakse lühendamise mõttes ainult neid elektrone, mis tingivad aatomitevahelist sidet molekulis (elektronipaari), kuna üldist elektronide arvu väliskihis loetakse tuntuks. Kloori molekuli skeemi saaks sel juhul märkida: Cl : Cl.

Elektronipaari asetus molekulis omab suurt tähtsust. On võimalikud kolm tüüpilist juhtu.

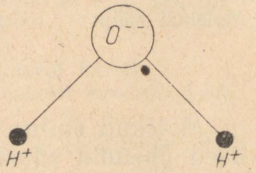
1. Molekuliks ühinevad aatomid on ühesugused või omadustelt väga lähedased. Siia kuuluvad lihtainete molekulid, näiteks H_2. Ühiste elektronide paar, mis seob aatomeid molekulis, kuulub võrdselt mõlemale ühinenud aatomile (ta nagu „teenindab" mõlemaid aatomeid ühesugusel määral). Sellist liiki molekulides on positiivsed ja negatiivsed laengud paigutatud sümmeetriliselt: nende „raskuskeskpunktid" langevad ühte. Skemaatiliselt kujutatakse vesiniku molekuli nii, et punktid, mis tähistavad elektronipaari, asetatakse täpselt elemendi märkide vahele: H : H. Hapniku molekulis on aatomid omavahel seotud kahe elektronipaariga. Selle aine molekuli kujutatakse nii: O : : O. Lämmastiku molekulis on kolm elektronipaari, mis moodustavad aatomitevahelise sideme N : : : N, jne. Aatomitevahelist sidet, mis teostub aatomite suhtes sümmeetriliselt asetsevate elektroni-

paaride abil, nimetatakse aatomseks (samuti ka homöopolaarseks ehk kovalentseks), ja molekule, mis on ehitatud sellise sidemetüübi alusel, mittepolaarseteks. Mittepolaarsete molekulide hulka kuuluvad: H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2 jne.

2. Aatomid, mis ühinevad molekuliks, erinevad oma keemiliste omaduste poolest, kuid mitte järsult. Siia kuuluvad kahe erineva metalloidi, näiteks vesiniku ja kloori ühendid. Sel juhul on elektronipaar ühekülgselt tõmmatud aktiivsema metalloidi aatomi poole, kuid mitte sellisel määral, et tekiksid üksikud ioonid (elektronipaarid jäävad seotuks mõlema elemendi aatomite tuumadega). Skeemil on see elektronipaar paigutatud ühele aatomile ligemale. Näiteks oleks kloorvesiniku valemi skeem järgmine: H :Cl. Selline kahe elektrilaengu (elektroni) paigutumine molekulis loob ebasümmeetrilise positiivsete ja negatiivsete laengute jaotuse (molekuli üldise elektrilise neutraalsuse juures): ühel molekuli otsal tekib positiivsete laengute ülekaal, teisel otsal negatiivsete laengute ülekaal. Selliseid molekule nimetatakse polaarseteks (joon. 44, *b*). Neil on kaks poolust (positiivne ja negatiivne), mille tõttu neid nimetatakse ka dipoolideks (*di* — kaks). Vee molekul on samuti polaarne: positiivsed ja



Joon. 44. Lihtsamate molekulide tüübid.



Joon. 45. Dipoolse veemolekuli ehituse skeem.

negatiivsed laengud on temas paigutatud ebasümmeetriliselt. Kaasaegsete kujutluste kohaselt omab H_2O molekul nurkstruktuuri (joon. 45). Selles osas, kus asub hapnik, on ülekaalus negatiivne laeng, ja selles, kus asub vesinik, positiivne.

3. Molekulideks ühinevad aatomid erinevad järsult üksteisest keemiliste omaduste poolest (näiteks metalli aatom ühineb metalloidi aatomiga). Üks neist aatomitest tõmbab elektronipaari palju kordi tugevamalt enese poole (metalloidi aatom) kui teine: elektronipaar tõmmatakse tervikuna metalloidi aatomi tuuma mõjupiirkonda. Sel juhul tekivad elektriliselt laetud ioonid, kusjuures nad on lahutatud teatud kaugusega. Sellist sidet aine molekuli moodustavate aatomite vahel nimetatakse ioonsidemeks

(samuti aga ka heteropolaarseks ehk elektrovalentseks), molekule endid aga, mis on ehitatud sellise sidemetüübi järgi, heteropolaarseteks. Heteropolaarsete molekulide hulka kuuluvad: NaF, NaCl, KBr, CaO jt. Skemaatiliselt kujutatakse heteropolaarseid molekule nii, et elektronipaari kujutavad punktid on tugevasti nihutatud metalloidi märgi juurde, näiteks Na :Cl.

Iooniline (heteropolaarne) ühend on skemaatiliselt kujutatud joonisel 44, *a*.

Niisiis siin, tõtt öelda, molekule kui niisuguseid ei olegi: sellised ained koosnevad üksikutest positiivsetest ja negatiivsetest ioonidest, mis omavahel vahelduvad.

Lõpuks võrdleme mitmesuguste sidemete tüüpe elektronipaari asetuse järgi (skeeme):

Skeem	Na :Cl	H :Cl	C : Cl
Aatomite sideme tüüp molekulis:	ioonside (samuti heteropolaarne ehk elektrovalentne)	polaarne	mittepolaarne (samuti homöopolaarne ehk kovalentne)
Molekuli tüüp:	iooniline ühend (joon. 44, *a*)	polaarne molekul (joon. 44, *b*)	mittepolaarne molekul (joon. 44, *c*)

Molekuli ehituse iseloom mõjustab aine omadusi. Nii on ioonilised ühendid suuremalt jaolt tahked ained. Nende sulamis- ja keemistemperatuurid on kõrged. Näiteks tüüpilise heteropolaarse (ioonilise) ühendi naatriumkloriidi sulamistemperatuur on 800° C ja tema keemistemperatuur 1440° C; kaltsiumfluoriidi sulamistemperatuur on 1378° C. See on tingitud sellest, et elektriliselt laetud ioonid moodustavad tunduvaid jõuvälju. Mittepolaarsetest molekulidest koosnevad ained on enamikul juhtudest gaasilised, nende molekulide vahel ei teki tunduvaid jõuvälju. Selliste ainete sulamis- ja keemistemperatuurid on madalad, näiteks:

Gaasid	H_2	O_2	N_2	F_2	Cl_2
Sulamistemperatuur (°C)	—259	—229	—238	—223	—100,5
Keemistemperatuur (°C)	—253	—183	—196	—188	—33,9

Mittepolaarsete molekulide lõhkumisel aatomiteks on tarvis kulutada suurt hulka energiat, sest kovalentne side on väga tugev. Nii on vesiniku molekuli H : H aatomiteks lõhkumiseks tarvis kulutada 102 kcal ühe g-moli vesiniku kohta. Lämmastiku molekuli lõhkumiseks, mis sisaldab kolm paari sideme-elektrone (N : : : N), kulub 220 kcal ühe g-moli kohta. Järelikult on lämmastiku molekulid väga püsivad.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid elementide ühendite tüüpe vesinikuga ja hapnikuga on olemas?
2. Joonestada vesiniku aatomi skeem ja kirjeldada seda.
3. Joonestada Kosseli järgi naatriumi, kaltsiumi, lämmastiku, fosfori, väävli, hapniku ja kloori aatomi skeem.
4. Joonestada Lewis'e järgi (lihtsustatult) naatriumi, fluori, süsiniku ja magneesiumi aatomi skeem.
5. Mis on ioon ja mille poolest ta erineb aatomist?
6. Mis on valents aatomi ehituse teooria seisukohalt?
7. Missugune ioon tekib, kui elektriliselt neutraalne aatom reaktsiooni jooksul: a) annab kolm elektroni ära; b) võtab kaks täiendavat elektroni juurde; c) annab viis elektroni ära; d) võtab neli täiendavat elektroni juurde?
8. Joonestada väävli aatomi ja võimalike ioonide (positiivsete ja negatiivsete) skeemid.
9. Mis on muutuv valents ja millega teda seletada?
10. Kas metallid võivad moodustada negatiivselt valentseid ioone?
11. Kui metalloid reageerib vesinikuga, missugune metalloidi ioon siis tekib, kas positiivne või negatiivne? Tuua põhjus.
12. Missugune side on kõrgeima positiivse valentsi ja elektronide arvu vahel välises elektronkihis?
13. Missugune ioon tekib metalloidist, kui ta reageerib hapnikuga, kas positiivne või negatiivne? Missuguseks iooniks muutub hapnik ise?
14. Sõnastada reegel, mille järgi koostatakse aine valem tema koostises olevate elementide valentsi järgi.
15. Sõnastada Abeggi reegel. Kui metalloidil on kõrgeim positiivne valents 5, siis kui suur on tema negatiivne valents?
16. Kui metalloidi negatiivne valents on —2, siis kui suur on tema kõrgeim positiivne valents?
17. Keemiliste ühendite valemite järgi nimetada elementide valents x:

$$\overset{x}{FeO},\ \overset{x}{Fe_2O_3},\ \overset{x}{CrO_3},\ \overset{x}{Cl_2O_7},\ \overset{x}{PCl_5},\ \overset{x}{Al_4C_3}.$$

18. Arvutada lämmastiku valents dilämmastiktrioksüüdis (N_2O_3) ja dilämmastikpentoksüüdis (N_2O_5). Kirjutada nende ühendite struktuurvalemid.
19. Kirjutada järgmiste ühendite keemilised valemid (valentsi järgi):
a) kloori ja vesiniku ühendid; kloori ja hapniku ühendid;
b) väävli ja raua ühendid; väävli ja hapniku ühendid;

c) lämmastiku ja magneesiumi ühendid; lämmastiku ja vesiniku ühendid; lämmastiku ja hapniku ühendid;

d) fluori ja naatriumi ühendid; fluori ja raua ühendid;

e) raua ja kloori ühendid (kaks valemit).

20. Kirjutada järgmised struktuurvalemid: a) vesi (H_2O); b) kloorvesinik (HCl); c) süsihappegaas (CO_2); d) väävelvesinik (H_2S); e) kustutatud lubi [$Ca(OH)_2$]; f) alumiiniumoksüüd (Al_2O_3).

IX peatükk.

Anorgaaniliste ühendite tähtsamad klassid.

Käesoleval ajal tuntakse kümneid tuhandeid anorgaanilisi ühendeid ja nende arv kasvab pidevalt. Koostiselt ja omadustelt sarnased ühendid koondatakse üksikutesse klassidesse ja uuritakse terve klassi iseärasusi. Vaatleme järgmisi anorgaaniliste ühendite klasse: 1) oksüüdide klass, 2) aluste klass, 3) hapete klass ja 4) soolade klass. Iga klassi saab jaotada veel rühmadeks.

§ 1. Oksüüdide klass. Mitmesuguste elementide ühendeid hapnikuga nimetatakse oksüüdideks (hapenditeks). Oksüüdide hulka kuuluvad näiteks Na_2O, CaO, Al_2O_3, SO_3, CO_2, P_2O_5 jne.

Metallide oksüüdid moodustavad aluseliste oksüüdide rühma, metalloidide oksüüdid — happeliste oksüüdide rühma ehk hapete anhüdriidide rühma. Nii on kaltsiumi, kaaliumi ja naatriumi oksüüdid aluselised, SO_2, CO_2, N_2O_5 jt. on aga happelised oksüüdid ehk vastavate hapete anhüdriidid.

Kui metallil on muutuv valents, siis ta moodustab mitu oksüüdi. Sel juhul märgitakse metalli nimetuse järele rooma numbriga tema valents selles oksüüdis. Näiteks:

$\overset{+2}{FeO}$ — raud(II)oksüüd (rauashapend, raud-alahapend)

$\overset{+3}{Fe_2O_3}$ — raud(III)oksüüd (raudhapend)

$\overset{+1}{Cu_2O}$ — vask(I)oksüüd (vaseshapend, vask-alahapend)

$\overset{+2}{CuO}$ — vask(II)oksüüd (vaskhapend)

Kui metall annab ühendeid ilma muutuva valentsita, siis kasutatakse lihtsalt nimetust „oksüüd", näiteks: Na_2O — naatriumoksüüd, CaO — kaltsiumoksüüd.

Metalloidide oksüüdide nimetused tuletatakse nii, et nimetuses oleksid märgitud elemendi ja hapniku aatomite arvud vastavas oksüüdis, näiteks:

$\overset{+4}{SO_2}$ — vääveldioksüüd (väävlishappe anhüdriid)

$\overset{+6}{SO_3}$ — vääveltrioksüüd (väävelhappe anhüdriid)

$\overset{+3}{As_2O_3}$ — diarseentrioksüüd (arseenishappe anhüdriid)

$\overset{+5}{As_2O_5}$ — diarseenpentoksüüd (arseenhappe anhüdriid)

$\overset{+4}{SiO_2}$ — ränidioksüüd

$\overset{+1}{N_2O}$ — dilämmastikoksüüd

$\overset{+4}{NO_2}$ — lämmastikdioksüüd

jne.

Oksüüde võime saada mitmel viisil. Enamik oksüüde tekib mitmesuguste elementide otsesel ühinemisel hapnikuga. Reaktsioonid võivad toimuda põlemise näol (naatriumi, kaaliumi, kaltsiumi, süsiniku, fosfori jne. põlemine) või ka ilma nähtava põlemiseta. Näiteks vask õhus soojendamisel ei põle, vaid aeglaselt oksüdeerub.

Mõningate elementide oksüüde on võimalik saada ainult kaudsel teel, näiteks hõbeda, kulla ja plaatina oksüüde. Hõbeda oksüüdi näiteks saab valmistada hõbekarbonaadi soojendamisel vastavalt järgmisele võrrandile:

$$\underset{\text{hõbekarbonaat}}{AgCO_3} = \underset{\text{hõbeoksüüd}}{Ag_2O} + \underset{\text{süsihappegaas}}{CO_2}$$

Valentsi järgi rühmituvad oksüüdid kaheksaks tüübiks:

$$\overset{+1}{R_2O}\ \overset{+2}{RO}\ \overset{+3}{R_2O_3}\ \overset{+4}{RO_2}\ \overset{+5}{R_2O_5}\ \overset{+6}{RO_3}\ \overset{+7}{R_2O_7}\ \overset{+8}{RO_4}$$

Tähega „R" on siin tähistatud teatud keemilise elemendi aatom. Tähe „R" peale on märgitud selle elemendi positiivne valents.

Esimesed rea liikmed on aluselised oksüüdid (nagu näiteks $\overset{+1}{Na_2O}$, $\overset{+2}{CaO}$), viimased rea liikmed — hapete anhüdriidid (näiteks $\overset{+6}{SO_3}$, $\overset{+7}{Cl_2O_7}$). Tuleb märkida, et oksüüdide jaotamine aluselisteks ja happelisteks on suhteline. Mõned muutuva valentsiga elemendid annavad madalamal oksüdeerumisastmel aluselise iseloomuga

oksüüde, kõrgemail oksüdeerumisastmeil — hapete anhüdriide. Selliste elementide hulka kuulub näiteks mangaan, mis moodustab rea oksüüde. Madalamas oksüüdis on ta positiivselt kahevalentne — moodustab oksüüdi MnO, kõrgeimas aga positiivselt seitsmevalentne — moodustab oksüüdi Mn_2O_7. Esimene neist on aluseline, teine happeline.

R_2O_3 tüüpi oksüüdide hulka kuuluvad alumiiniumoksüüd (Al_2O_3) ja raud(III)oksüüd (Fe_2O_3).

Füüsiliste omaduste poolest on oksüüdid mitmekesised. Nende hulgas on gaasilisi (näiteks vääveldioksüüd ja süsinikdioksüüd), vedelaid (dilämmastiktrioksüüd) ja tahkeid (vääveltrioksüüd, difosforpentoksüüd jt., samuti kõik aluselised oksüüdid).

Selles paragrahvis vaadeldud oksüüdid kuuluvad nn. s o o l a t e k i t a j a t e oksüüdide hulka, sest nad võtavad osa soolade tekkimisest (kas aluste ja hapete kaudu või ka otseselt). Peale soolatekitajate oksüüdide on olemas veel nn. i n d i f e r e n t s e d ehk ükskõiksed oksüüdid, mis ei ole ei aluselised ega happelised. Näiteks CO (süsinikoksüüd) ja NO (lämmastikoksüüd) ei moodusta veega ei happeid ega aluseid.

Valdavam enamik oksüüde kuulub soolatekitajate hulka.

§ 2. Oksüdeerumine-redutseerumine elektronprotsessina. Aine ühinemise protsessi hapnikuga nimetatakse oksüdeerumiseks, näiteks:

1. $Cu + O = CuO$ — vase oksüdeerumine
2. $S + O_2 = SO_2$ } — väävli oksüdeerumine
3. $SO_2 + O = SO_3$ }

Redutseerumiseks nimetatakse omakorda selliseid protsesse, mis on vastupidised oksüdeerumisele, s. t. on seotud hapnikusisalduse vähenemisega aines, näiteks:

4. $CuO + H_2 = Cu + H_2O$ — vase redutseerumine
5. $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$ — väävli redutseerumine

Vaatleme neid reaktsioone elektroniteooria seisukohalt.

1. V a s e o k s ü d e e r u m i n e. Võrrandi (1) vasakul poolel on vase aatom elektriliselt neutraalne. Tema valents võrdub nulliga. Sama võrrandi parempoolses osas on vask positiivselt kahevalentse iooni seisukorras. Elektriliselt neutraalse vaseaatomi üleminek positiivselt kahevalentseks iooniks toimub vase aatomi poolt kahe elektroni äraandmise teel:

$$\overset{0}{Cu} - 2e = \overset{+2}{Cu} \qquad (a)$$

elektriliselt neutraalne vase aatom — elektronid — positiivselt kahevalentne vase ioon

Hapniku aatom võrrandi (1) vasakul poolel on samuti elektriliselt neutraalne. Reaktsiooni käigus ta võtab enesele kaks elektroni vase aatomilt juurde, muutudes selle juures negatiivselt kahevalentseks iooniks:

$$\overset{0}{O} + 2e = \overset{-2}{O} \qquad (b)$$

elektriliselt neutraalne hapniku aatom — elektronid — negatiivselt kahevalentne hapniku ioon

Järelikult seisab vase oksüdeerumine kahe elektroni üleminekus tema aatomist hapniku aatomile, mida saame skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$Cu + O \xrightarrow{2e} CuO \qquad (c)$$

2. Vase redutseerumine. Võrrandi (4) vasakul poolel on vask positiivselt kahevalentne, paremal poolel tema valents võrdub nulliga. Järelikult võttis vase ioon $\overset{+2}{Cu}$ reaktsiooni käigus enesele kaks elektroni juurde, vastavalt võrrandile:

$$\overset{+2}{Cu} + 2e = \overset{0}{Cu}$$

positiivselt kahevalentne vase ioon — elektronid — elektriliselt neutraalne vase aatom

Vesiniku aatomid olid enne reaktsiooni elektriliselt neutraalsed. Reaktsiooni käigus kumbki vesiniku aatom andis ühe elektroni ära vase ioonile, kusjuures elektriliselt neutraalsed vesiniku aatomid muutusid positiivselt ühevalentseteks ioonideks:

$$H_2 \rightarrow \overset{0}{2H} - 2e = \overset{+1}{2H}$$

elektriliselt neutraalsed vesiniku aatomid — elektronid — positiivselt ühevalentsed vesiniku ioonid

Reaktsiooni käigus moodustavad positiivselt valentsed vesiniku ioonid hapnikuga vee võrrandi (4) järgi.

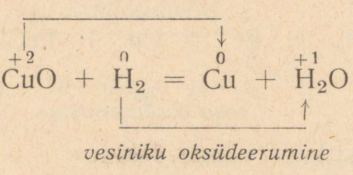
Järelikult seisab vase redutseerumise protsess elektronide üleminekus vesiniku aatomilt vase ioonile:

$$H_2 + CuO \xrightarrow{2e} Cu + H_2O$$

Seejuures vask redutseerub ja vesinik oksüdeerub.

Silmanähtavalt seisab oksüdeerumis-redutseerumisprotsess elektronide üleminekus oksüdeeritava elemendi aatomitelt või ioonidelt

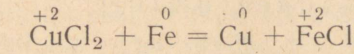
redutseeritava elemendi aatomitele või ioonidele. Nii on siis oksüdeerumis-redutseerumisprotsess ühtne elektronprotsess. Näiteks viimase reaktsiooni võrrandit võime kujutada järgmiselt:



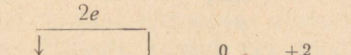
Käesoleval ajal on oksüdeerumise-redutseerumise mõistet laiendatud: oksüdeerumisprotsessideks loetakse neid protsesse, mille juures elemendi aatom või ioon annab elektrone ära, ja redutseerumisprotsessiks sellist protsessi, mille juures elemendi aatom või ioon võtab elektrone juurde, vaatamata sellele, kas neist protsessidest vesinik ja hapnik osa võtavad või mitte. Näiteks vase suhtes väljenduks käsitletu skemaatiliselt nii:



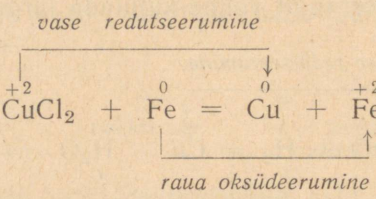
Nool, mis on suunatud elemendi märgist eemale, tähendab leppeliselt seda, et aatom või ioon annab elektrone ära. Elemendi märgi poole suunatud nool tähendab, et aatom või ioon võtab elektrone juurde. Toome näite oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonist, kust vesinik ja hapnik osa ei võta:



Võrrandi vasakul poolel on vask positiivselt kahevalentse ioonina, paremal poolel on ta elektriliselt neutraalne. Vase ioon võtab reaktsiooni käigus kaks elektroni juurde, raua aatom aga annab nad ära. Seejuures muutub elektriliselt neutraalne raua aatom positiivselt kahevalentseks iooniks:



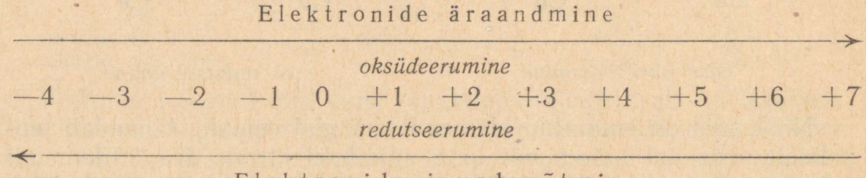
Järelikult vask redutseerub ja raud oksüdeerub, s. t. oksüdeerumis-redutseerumisprotsess kujuneb ühtseks elektronprotsessiks:



Summeerides käsitletut võime öelda:

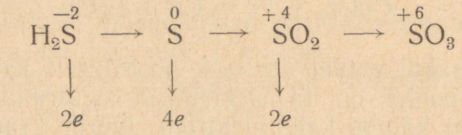
1. *Oksüdeerumisel või redutseerumisel toimub elemendi valentsi muutumine.*
2. *Elemendi oksüdeerumine on seotud elektronide äraandmisega tema aatomi või iooni poolt.*
3. *Elemendi redutseerumine on seotud elektronide juurdevõtmisega tema aatomi või iooni poolt.*

Elementide valentsi muutumist, mis toimub nende oksüdeerumisel või redutseerumisel ja on seotud elektronide äraandmisega või juurdevõtmisega, võib kujutada graafiliselt:

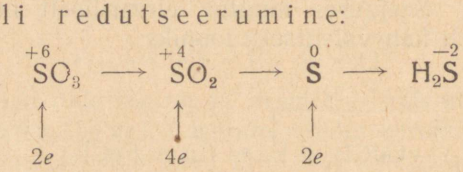


Näiteks väävli suhtes saab märkida tema oksüdeerumise-redutseerumise järgmisi astmeid:

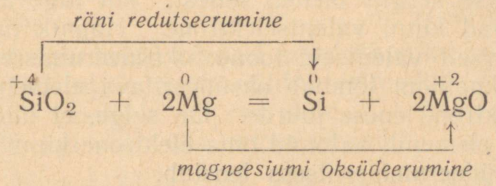
1. Väävli oksüdeerumine:



2. Väävli redutseerumine:



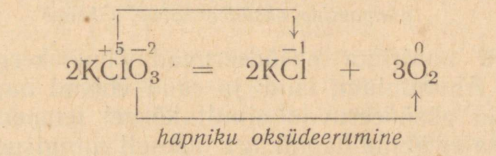
Ainet, mille koostisse kuulub elektrone j u u r d e v õ t t e v element, nimetatakse o k s ü d e e r i j a k s, ja ainet, mille koostisse kuulub elektrone ä r a a n d e v element, r e d u t s e e r i j a k s. Näiteks reaktsiooni puhul



SiO_2 on oksüdeerijaks, kuna Mg on redutseerijaks.

Toodud võrrandist nähtub, et oksüdeerija ise redutseerub reaktsiooni käigus, kuna redutseerija oksüdeerub.

Mõnikord asuvad mõlemad elemendid, nii elektrone äraandev kui ka juurdevõttev, ühes ja samas molekulis, näiteks:



Tüüpilisteks redutseerijateks on vesinik ja süsinik. Vesinik suudab redutseerida kõrgel temperatuuril paljusid metalle ja metalloide. Näiteks:

Raua redutseerimine . . $\overset{+3}{Fe_2O_3} + 3H_2 = \overset{0}{2Fe} + 3H_2O$

Arseeni redutseerimine . . $\overset{+3}{As_2O_3} + 3H_2 = \overset{0}{2As} + 3H_2O$

Süsiniku redutseeriv toime avaldub samuti kõrgel temperatuutuuril. Neis tingimustes süsinik (süsi või koks) redutseerib paljusid metalle ja metalloide nende oksüüdidest. Näiteks:

Seatina redutseerimine . . . $\overset{+2}{PbO} + C = \overset{0}{Pb} + CO$

Fosfori redutseerimine . . . $\overset{+5}{P_2O_5} + 5C = 2P + 5CO$

Hapnikuga oksüdeerimine on looduses laialdaselt levinud. Oksüdeerimis-redutseerimisprotsessid (edaspidi lühendatult redoksprotsessid) omavad suurt tähtsust tehnikas. Hapnik oksüdeerib kõiki (väheste eranditega) tuntud elemente, moodustades nendega mitmesuguseid oksüüde. Hapnik kuulub rea teiste tähtsate keemiliste ühendite (hapete, soolade jne.) koostisse.

Peale eelnimetatute on praegu teada veel rida teisi oksüdeerijaid ja redutseerijaid. Pikemalt nendest räägime edaspidi.

§ 3. Metallide ja metalloidide oksüdeerumise read. Hapnikuühendi tekkimise kergus oleneb sellest, kui tugevasti elementide aatomid hoiavad kinni valentselektrone. Hapnik moodustab seejuures negatiivselt valentseid ioone: oksüdeerumisreaktsiooni juures iga hapnikuaatom tõmbab oksüdeeritava elemendi elektronide väliskihist elektrone enese juurde. On selge, et mida tugevamalt oksüdeeritava elemendi aatomid oma elektrone kinni hoiavad, seda raskemalt oksüdeerumisprotsess teostub.

Tähtsamaid metalle võib nende oksüüdide tekkimise kerguse järgi järjestada ritta:

Valentselektronide sideme tugevus aatomis kasvab

→

K Na Ca Mg Al Zn Fe Cu Hg Ag Au Pt

→

Elementide oksüdeeritavus väheneb

Kaalium ja naatrium oksüdeeruvad õhus kergesti harilikul temperatuuril. Alumiinium, tsink ja raud võivad hapnikus põleda. Mõned metallid oksüdeeruvad ainult kõrgel temperatuuril. Hõbe, kuld ja plaatina ei ühine hapnikuga otseselt mingisugusel temperatuuril.

Metalloide saab oksüüdide tekkimise kerguse järgi samuti kindlalt reastada:

P S C Si N J Br Cl

Nii süttib fosfor juba 50° C juures, süsi aga umbes 350° C juures. Süsinik ja räni võivad õhu käes põleda. Lämmastik hakkab hapnikuga ühinema umbes 2000° C juures. Elemendid J, Br ja Cl hapnikuga otseselt ei ühine.

§ 4. Aluste klass. Aluseid võib vaadelda kui aluseliste oksüüdide veega ühinemise produkte, näiteks:

$$\underset{\text{aluseline oksüüd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{alus}}{Ca(OH)_2}$$

Aluseid nimetatakse vastava metalli hüdroksüüdideks (vesihapendeiks). Näiteks:

$$\underset{\text{kaltsiumoksüüd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{kaltsium-hüdroksüüd}}{Ca(OH)_2}$$

$\overset{+2}{FeO}$ + H_2O = $\overset{+2}{Fe(OH)_2}$

raud(II)oksüüd — raud(II)hüdroksüüd [1]

$\overset{+3}{Fe_2O_3}$ + $3H_2O$ = $2\overset{+3}{Fe(OH)_3}$

raud(III)oksüüd — raud(III)hüdroksüüd [1]

Kõik alused sisaldavad võrdsel arvul hapniku ja vesiniku aatomeid rühma OH näol, nagu nähtub eeltoodud aluste valemeist. Rühma OH võib vaadelda kui vee jääki, s. t. kui aatomite rühma, mis jääb järele, kui veelt üks aatom vesinikku ära võtta:

$\underbrace{H + -O- + H \text{ ehk } H + -OH}$

vee molekul

$\underbrace{-O- + H \text{ ehk } -OH \text{ ehk } OH}$

vee jääk ehk hüdroksüül

Hapnik on negatiivselt kahevalentne, vesinik aga positiivselt ühevalentne. Rühm OH on summas negatiivselt ühevalentne: (—2) + (+1) = —1. Omades vaba (küllastamata) valentsi, ei saa rühm OH iseseisvalt eksisteerida: ta on alati mingisuguse liitaine molekuli osaks (rühm OH on molekuli osaks mitte ainult alustel, vaid ka paljudel teistel ainetel, nagu suhkur, piiritus, glütseriin jne.). Rühma OH nimetatakse hüdroksüüliks. Kui negatiivselt valentne rühm ühineb ta metallide positiivsete ioonidega, moodustades aluseid. Ühevalentsed metallid (Na, K) moodustavad järgmise koostisega hüdroksüüde:

$\underbrace{Na + -O- + H \text{ ehk } Na + -OH \text{ ehk } NaOH}$

naatriumhüdroksüüd

$\underbrace{K + -OH \text{ ehk } KOH}$

kaaliumhüdroksüüd

Kahevalentsed metallid (Mg, Ca, Ba) moodustavad järgmise koostisega aluseid:

$Mg \begin{matrix} + -OH \\ + -OH \end{matrix}$ ehk $Mg(OH)_2$ — magneesiumhüdroksüüd

$Ca \begin{matrix} + -OH \\ + -OH \end{matrix}$ ehk $Ca(OH)_2$ — kaltsiumhüdroksüüd

$Ba \begin{matrix} + -OH \\ + -OH \end{matrix}$ ehk $Ba(OH)_2$ — baariumhüdroksüüd

[1] Sellisel teel $Fe(OH)_2$ ja $Fe(OH)_3$ tegelikult ei ole võimalik saada. Siin on antud ainult aluseliste oksüüdide ja nende hüdroksüüdide vahelise seose skeem.

Kolmevalentsed metallid, näiteks alumiinium, moodustavad järgmise koostisega hüdroksüüde:

$$\mathrm{Al}\begin{matrix}+ -\mathrm{OH}\\ + -\mathrm{OH}\\ + -\mathrm{OH}\end{matrix}\ \text{ehk}\ \mathrm{Al(OH)_3}$$

alumiiniumhüdroksüüd

Toodud valemid näitavad, et hüdroksüülrühmade arv aluses on võrdne metalli valentsiga.

Kokku võttes võime ütelda:

1. Alused on metallide ioonide ühendid hüdroksüülrühmadega.
2. Hüdroksüülrühmade OH arvud aluse koostises olenevad metalli valentsist.

Aluste koostise kohta võib tuletada järgmise üldise valemi:

$$\overset{+n}{\mathrm{M}}(\mathrm{OH})_n,$$

kus M on metall ja n — valents.

Kui metall on muutuva valentsiga, siis metalli nimetuse järele paigutatakse sulgudesse valentsi tähistav rooma number. Näiteks:

$\overset{+1}{\mathrm{Cu}}\mathrm{OH}$ — vask(I)hüdroksüüd

$\overset{+2}{\mathrm{Cu}}(\mathrm{OH})_2$ — vask(II)hüdroksüüd

$\overset{+2}{\mathrm{Fe}}(\mathrm{OH})_2$ — raud(II)hüdroksüüd

$\overset{+3}{\mathrm{Fe}}(\mathrm{OH})_3$ — raud(III)hüdroksüüd

Alused jaotatakse, vastavalt nende lahustuvusele vees, kahte rühma:

1. Vees lahustuvate aluste ehk leeliste rühm. Sellesse rühma kuuluvad: NaOH — naatriumhüdroksüüd (sõõbenaatrium, seebikivi), KOH — kaaliumhüdroksüüd, $\mathrm{Ca(OH)_2}$ — kaltsiumhüdroksüüd (kustutatud lubi), $\mathrm{Ba(OH)_2}$ — baariumhüdroksüüd.
2. Vees lahustumatute aluste rühm. Sellesse rühma kuulub enamik aluseid: $\mathrm{Mg(OH)_2}$, $\mathrm{Fe(OH)_2}$, $\mathrm{Fe(OH)_3}$ jt.

Lahustuvate aluste ehk leeliste rühma võib jagada veel kahte allrühma:

1. Vees hästi lahustuvad alused: naatriumhüdroksüüd (NaOH) ja kaaliumhüdroksüüd (KOH).
2. Vees vähem lahustuvad alused: kaltsiumhüdroksüüd [$\mathrm{Ca(OH)_2}$], baariumhüdroksüüd [$\mathrm{Ba(OH)_2}$].

Käsitletut saab näitlikkuse mõttes kujutada järgmise skeemina:

Metall on ühendatud hüdroksüüliga

Aluste klass

Vees lahustuvate aluste ehk leeliste rühm		Vees lahustumatute aluste rühm	
Vees hästi lahustuvad alused	Vees halvasti lahustuvad alused	Madalama valentsiga metall	Kõrgema valentsiga metall
NaOH	$Ca(OH)_2$	—	$Mg(OH)_2$
KOH	$Ba(OH)_2$	—	$Al(OH)_3$
		$Fe(OH)_2$ (+2)	$Fe(OH)_3$ (+3)
		CuOH (+1)	$Cu(OH)_2$ (+2)

Leelistel on rida ühiseid omadusi, mis eriti selgesti ilmnevad hästi lahustuvatel leelistel — naatriumhüdroksüüdil (NaOH) ja kaaliumhüdroksüüdil (KOH). Iseloomulikumad neist omadustest on:

1. Leelised muudavad eriliste värvainete — *indikaatorite* — värvust: punane lakmus värvub siniseks, värvuseta fenoolftaleiin — vabarnpunaseks, metüüloranž — kollaseks.
2. Leelised lagundavad rasvasid; seejuures tekib seep.
3. Leelised söövitavad paberit, riiet, puitu, nahka ja teisi materjale.
4. Leelised on käega katsudes libedad.

Ka vähem lahustuvatel alustel — kaltsiumhüdroksüüdil [$Ca(OH)_2$] ja baariumhüdroksüüdil [$Ba(OH)_2$] on samad omadused, kuid vähemal määral.

Aluseid võib saada mitmel viisil, peamiselt aga järgmiste reaktsioonidega:

1. Mõningate metallide toimel veesse, näiteks:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

2. Vee mõjul mõningate metallide oksüüdidele:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

3. Leeliste lahuste toimel vastava metalli soolade lahustesse:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$
$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4$$

1. ja 2. viisi järgi on võimalik saada ainult NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ ja $Ba(OH)_2$. Vees lahustumatud alused saadakse 3. viisi järgi.

§ 5. Hapete klass. Happeliste oksüüdide (anhüdriidide) ühinemisel veega tekivad happed, näiteks:

$$\underset{\text{väävelhappe anhüdriid}}{SO_3} + H_2O = \underset{\text{väävelhape}}{H_2SO_4}$$

Kui metalloid moodustab kaks anhüdriidi, siis rohkem hapnikku sisaldavast anhüdriidist saadavat hapet nimetatakse selle elemendi happeks, kuna vähem hapnikku sisaldavast oksüüdist saadava happe puhul lisatakse elemendi eestikeelse nimetuse lõppu kas -us või -is, näiteks:

$$\underset{\text{dilämmastiktrioksüüd}}{\overset{+3}{N_2O_3}} + H_2O = \underset{\text{lämmastik}\textit{us}\text{hape}}{\overset{+3}{2HNO_2}}$$

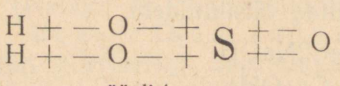
$$\underset{\text{dilämmastikpentoksüüd}}{\overset{+5}{N_2O_5}} + H_2O = \underset{\text{lämmastikhape}}{\overset{+5}{2HNO_3}}$$

ja edasi:

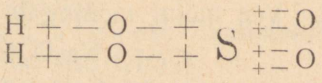
$\overset{+4}{H_2SO_3}$ väävl*is*hape — $\overset{+3}{H_3AsO_3}$ arseen*is*hape

$\overset{+6}{H_2SO_4}$ väävelhape — $\overset{+5}{H_3AsO_4}$ arseenhape

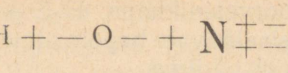
Happetekitaja valentsi erinevus antud metalloidi hapetes selgub nende struktuurvalemitest. Näiteks on happetekitaja positiivne valents näha nende plusside arvust, mis tema märgi ümber on asetatud:



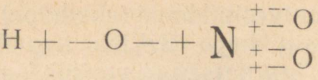
väävlishape



väävelhape



lämmastikushape



lämmastikhape

Happetekitaja valentsi saab arvutada lähtudes sellest, et: 1) happe molekuli valentside summa (nagu iga teise iseseisvalt eksisteeriva molekuli valentside summa) võrdub nulliga; 2) vesiniku valents on +1 ja hapniku valents —2.

Arvutuse näiteid (otsitav valents on märgitud x-ga):

$$\overset{+1}{H}\overset{x}{N}\overset{-2}{O_3} \;||\; +1 + x + (-2 \cdot 3) = 0;\; x = +5$$

$$\overset{+1}{H_3}\overset{x}{P}\overset{-2}{O_4} \;||\; +(+1 \cdot 3) + x + (-2 \cdot 4) = 0;\; x = +5$$

$$\overset{+1}{H}\overset{x}{Cl}\overset{-2}{O_4} \;||\; +1 + x + (-2 \cdot 4) = 0;\; x = +7$$

Rea hapete uurimine näitas, et nende koostisse kuulub tingimata vesinik. See fakt üksi, et aine koostises on vesinik, ei tõenda veel, et see aine on tingimata hape: tuntakse tervet rida ühendeid, mis sisaldavad vesinikku, kuid seejuures ei ole happed, nagu ammoniaak (NH_3), metaan (CH_4) jt. Happe vesinikul on rida erinevusi, millest üheks on võimalus teda asendada metalliga; seejuures tekib uus klass ühendeid — soolad. Näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} + Zn = \underset{\text{sool}}{ZnSO_4} + H_2$$

Happe vesiniku olemasolu aine molekulis annab sellele ainele rea hapetele iseloomulikke omadusi, ja nimelt:

1. Kõik lahjendatud happed on hapu maitsega.
2. Kõik happed värvivad sinise lakmuse punaseks.
3. Kõik happed sisaldavad vesinikku, mida saab asendada metalliga.

Vesiniku aatomite arv, mida sisaldab happe molekul ja mida on võimalik asendada metalliga, määrab happe aluselisuse; näiteks on

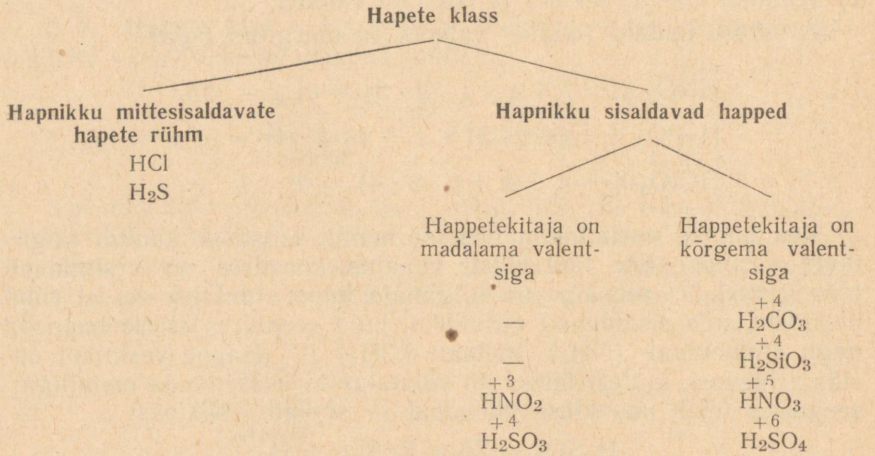
lämmastikhape	(HNO_3)	— ühealuseline hape
väävelhape	(H_2SO_4)	— kahealuseline hape
fosforhape	(H_3PO_4)	— kolmealuseline hape

Varem arvati, et hapnik on happe tingimata vajalik koosteosa (siit ka selle elemendi nimetus — happetekitaja). Käesoleval ajal tuntakse tervet rida happeid, mis ei sisalda hapnikku, näiteks: HCl

— kloorvesinikhape (soolhape), HF — fluorvesinikhape, H_2S — väävelvesinikhape. Selliste hapnikku mittesisaldavate hapete nimetuses tuleb juurde sõna „vesinik", nagu eespool nägime.

Seoses sellega saab hapete klassi jagada kahte rühma: 1) hapnikku mittesisaldavad happed ja 2) hapnikku sisaldavad happed.

Käsitletut võib kujutada järgmise skeemina:



Igale hapnikku sisaldavale happele vastab oma anhüdriid, näiteks:

Hape:	Anhüdriid:
$^{+4}H_2CO_3$ — süsihape	$^{+4}CO_2$ — süsihappe anhüdriid
$^{+7}HClO_4$ — perkloorhape	$^{+7}Cl_2O_7$ — perkloorhappe anhüdriid
$^{+3}HNO_2$ — lämmastikushape	$^{+3}N_2O_3$ — lämmastikushappe anhüdriid
$^{+5}HNO_3$ — lämmastikhape	$^{+5}N_2O_5$ — lämmastikhappe anhüdriid

Happetekitaja valents happes ja vastavas anhüdriidis on ühesugune, nagu nähtub eelnevast kõrvutamisest. Anhüdriidi valemi saame vastava happe valemist viimaselt vee elementide eraldamise teel, näiteks:

$$\underset{\text{ränihape}}{H_2SiO_3} - H_2O = \underset{\text{ränihappe anhüdriid}}{SiO_2}$$

$$\underset{\text{arseenishape}}{2H_2AsO_3} - 3H_2O = \underset{\text{arseenishappe anhüdriid}}{As_2O_3}$$

$$\underset{\text{arseenhape}}{2H_3AsO_4} - 3H_2O = \underset{\text{arseenhappe anhüdriid}}{As_2O_5}$$

Hapnikku mittesisaldavad happed ei moodusta anhüdriide.

Mitmesuguste hapete saamisviise, nii laboratoorseid kui ka tööstuslikke, vaatleme vastavate elementide käsitlemisel. Märgime siin ainult seda, et mitte alati ei ole võimalik hapet saada anhüdriidi otsesel ühinemisel veega. Näiteks ränihappe anhüdriid (SiO_2) veega otseselt üldse ei reageeri. Reaktsioon

$$\underset{\text{ränihappe anhüdriid}}{SiO_2} + H_2O = \underset{\text{ränihape}}{H_2SiO_3}$$

praktiliselt ei ole teostatav (ränihapet saadakse ränihappe anhüdriidist teisiti — vt. XVIII ptk.).

§ 6. Indikaatorid. Keskkonna reaktsiooni määratakse i n d i k a a t o r i t e[1] abil. Indikaatorid on värvained, mis muudavad oma värvust olenevalt keskkonna reaktsioonist. Kasutatavamate indikaatorite värvus, olenevalt keskkonna reaktsioonist, on:

Indikaator	Indikaatori värvus	
	happelises keskkonnas	leeliseses keskkonnas
Lakmus	punane	sinine
Fenoolftaleiin . . .	värvuseta	vabarnpunane
Metüüloranž	roosa	kollane

Neutraalses keskkonnas indikaatori värvus ei muutu.

Lakmus on taimse päritoluga aine, tema värvus on sinakasvioletne (teda toodetakse eri liiki samblikkudest käärimise ja pärastise eritöötlemise teel). Indikaatorina kasutamiseks lahustatakse lakmus vees. Väga sageli kasutatakse lakmuspaberit. Sinise lakmuspaberi valmistamiseks immutatakse filterpaber (või üldse liimimata paber) kontsentreeritud lakmuselahusega, kuivatatakse ja lõigatakse ribadeks. Punase lakmuspaberi valmistamisel kasutatakse lakmuselahust, millele on eelnevalt lisatud paar tilka hapet.

Lakmus on keerulise keemilise koostisega aine: lakmuse värvaine — a z o l i t m i i n i — valem on $C_7H_7NO_4$. Käesoleval ajal kasutatakse ka puhast azolitmiini ja temast valmistatakse azolitmiinpaberit.

Lakmust asendatakse mõnikord sünteetilise preparaadi lakmoiidiga, mille koostis on $C_{12}H_9O_3N$. Lakmoiidi värvuse muutumine happelise või leelisese keskkonna mõjul on samasugune kui lakmusel.

Fenoolftaleiin on peenike valge pulber, mille koostis on $C_{20}H_{14}O_4$. Laboratooriumides kasutatakse tema nõrka (1—2%-list) lahust alkoholis (fenoolftaleiin ei lahustu vees). Mõnikord valmistatakse ka fenoolftaleiinpaberit. Fenoolftaleiin värvub ainult leeliste mõjul, mispärast teda kasutatakse leelisese keskkonna määramiseks.

Metüüloranž on pulber, mille koostis on $NaC_{14}H_{14}N_3SO_3$. Ta on oranž-

[1] Ladinakeelsest sõnast *„indico"* — näitan.

punase värvusega. Laboratooriumides kasutatakse nõrka (0,1%-list) metüüloranži vesilahust indikaatorina. Peale nimetatute kasutatakse veel rida teisi indikaatoreid.

Indikaatori värvuse muutumine on tingitud sellest, et hape või leelis reageerib indikaatoriga, kusjuures tekivad osakesed (ioonid või molekulid), mis on iseloomustava värvusega.

Mitmesugused indikaatorid ei ole ühesuguselt tundlikud. Mõned neist muudavad oma värvust imeväikese happe- või leelisehulga juuresolekul [1]. Teiste värvuse muutumiseks peab olema suhteliselt suur leelise või happe ülekaal.

§ 7. Soolade klass. Ained, mis tekivad happe vesiniku asendamisel metalli iooniga (kas otseselt või kaudselt), moodustavad soolade klassi.

Soolad on laialdane ja tähtis anorgaaniliste ühendite klass. Paljud väetusained, taimekaitsevahendid jne. on soolad. Paljusid soolasid kasutatakse arstiteaduses, loomade ravimisel ja mitmesugustes tööstusharudes.

Soolade füüsilised omadused on mitmekesised. On vees kergesti ja raskesti lahustuvaid, aga ka praktiliselt lahustumatuid soolasid. Ühed soolad moodustavad kristallhüdraate, teised mitte. Teatud värvusega soolad, näiteks vase omad, on sinise värvusega, nikli soolad — rohelise värvusega, koobalti omad — roosa värvusega jne. Tüüpiliste soolade näitena võib tuua keedusoola (NaCl), salpeetrit ($NaNO_3$) jt. Kõik soolad on tahked, kristallumisvõimelised ained. Soolade vesilahused juhivad hästi elektrit.

Soolade klassi võib jagada kolme rühma: 1) kesksed, 2) hapud ja 3) aluselised soolad.

1. Kesksete ehk normaalsete soolade rühm sisaldab ühendeid, mis tekivad happe vesiniku täielikul asendamisel mingisuguse metalliga, näiteks:

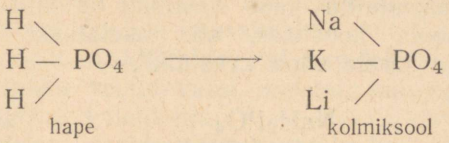
$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\substack{\text{keskne ehk}\\ \text{normaalne}\\ \text{sool}}}{Na_2SO_4}$$

Mitmealuselises happes on võimalik vesinikku asendada kahe erineva metalliga. Sel juhul tekivad kaksiksoolad, näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{kaksiksool}}{KNaSO_4}$$

[1] Fenoolftaleiini värvus muutub 0,00005 g NaOH sisaldusel 1 liitris vees.

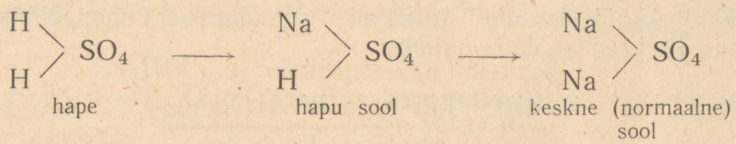
Esinevad ka kolmiksoolad, näiteks:



2. Hapude soolade rühm sisaldab neid soolasid, mis tekivad happe vesiniku mittetäielikul asendamisel metalliga, näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{hapu sool}}{NaHSO_4}$$

Tugevate hapete hapud soolad omavad happelisi omadusi: nad on maitselt hapud, sinise lakmuse värvivad punaseks jne. Need omadused aga avalduvad, võrreldes vastavate hapetega, palju nõrgemalt. Hapudes soolades sisalduvat happe vesinikku on võimalik, nagu hapeteski, asendada metalliga, näiteks:



Hapusid soolasid nimetatakse ka hüdrosooladeks.

Hapude soolade kohta on vaja märkida veel järgmist:

1) ühealuselised happed (näiteks HCl, HCN, HBr, HNO_3 jt.) ei moodusta hapusid soolasid;

2) kahealuselised happed (näiteks H_2SO_4, H_2CO_3 jt.) moodustavad ühe tüübi hapusid soolasid, kusjuures nende koostisse kuulub üks happe molekulis olnud vesiniku aatom (teine aatom on asendatud metalliga), näiteks:

happed	hapud soolad
H_2CO_3	$NaHCO_3$
H_2SO_4	$NaHSO_4$
H_2SO_3	$NaHSO_3$

Teisetüübilisi hapusid soolasid need happed ei moodusta.

3) Kolmealuselised happed (näiteks H_3PO_4, H_3AsO_4 jt.) võivad moodustada kahte tüüpi hapusid soolasid. Kui happe molekulis on metalliga asendatud üks vesiniku aatom (kaks vesiniku aatomit aga lähevad soola koostisse), siis asetatakse nende soo-

lade nimetuses metalli nimetuse järele sõna „divesinik". Kui metalliga on asendatud kaks vesiniku aatomit ja üks vesiniku aatom läheb soola koostisse, siis asetatakse soola nimetuses metalli nimetuse järele sõna „vesinik".

H_3PO_4	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4
fosforhape	naatriumdivesinikfosfaaat	naatriumvesinikfosfaat
H_3AsO_4	NaH_2AsO_4	Na_2HAsO_4
arseenhape	naatriumdivesinikarsenaat	naatriumvesinikarsenaat

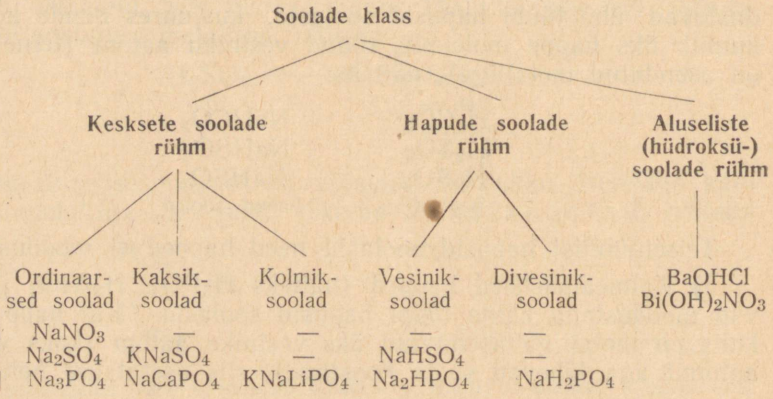
3. Aluseliste soolade rühma kuuluvad soolad, mida võib vaadelda kui aluse hüdroksüülrühmade mittetäielikku asendamist happejääkidega, näiteks:

$$\underset{\text{alus}}{Ba(OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{aluseline sool}}{Ba(OH)Cl}$$

Hüdroksüülrühmade täielikul asendamisel happejääkidega saame kesksed soolad, näiteks:

$$\underset{\text{alus}}{Bi(OH)_3} \qquad \underbrace{Bi(OH)_2NO_3 \text{ ja } BiOH(NO_3)_2}_{\text{aluselised soolad}} \qquad \underset{\text{keskne sool}}{Bi(NO_3)_3}$$

Selles paragrahvis käsitletut võib kujutada järgmise skeemina (kandilistes sulgudes vasakul on antud vastava happe valem; kriips märgib, et antud hape ei moodusta antud tüüpi soola):



§ 8. **Soolade nimetused.** Kõikidele antud happe sooladele antakse nimetus, mis on tuletatud happemoodustaja ladinakeelsest nimetusest järgmiste lõppude kaasabil:

„iid" — hapnikku mittesisaldavatel hapetel;

„aat" — hapnikku sisaldavatel hapetel, kui happetekitaja on kõrgema valentsiga;

„it" — hapnikku sisaldavatel hapetel, kui happetekitaja on madalama valentsiga.

Näiteks on väävel ladina keeles *Sulfur*. Väävelvesinikhappe (H_2S) soolasid nimetatakse sulfiidideks, väävelhappe (H_2SO_4) soolasid — sulfaatideks ja väävlishappe (H_2SO_3) soolasid — sulfititeks. Näiteks:

Na_2S — naatriumsulfiid
Na_2SO_3 — naatriumsulfit
Na_2SO_4 — naatriumsulfaat

Hapude soolade nimetuses kasutatakse lisandit „vesinik" või „divesinik" (vastavalt sellele, mitu happe vesiniku aatomit kuulub soola molekuli koostisse). Näiteks fosforhappe (H_3PO_4) sooladel on:

Na_2HPO_4 — naatriumvesinikfosfaat
NaH_2PO_4 — naatriumdivesinikfosfaat

$Ca\begin{cases} H_2PO_4 \\ H_2PO_4 \end{cases}$ ehk $Ca(H_2PO_4)_2$ — kaltsiumdivesinikfosfaat

Kahealuseliste hapete hapude soolade nimetuses kasutatakse praktikas meelsamini lühemat silpi „bi", näiteks:

$NaHSO_4$ — naatriumbisulfaat, parem aga naatriumvesiniksulfaat

$Mg(HCO_3)_2$ — magneesiumbikarbonaat, parem aga magneesiumvesinikkarbonaat

Kaksiksoolade nimetuse näide:

$KNaSO_4$ — kaaliumnaatriumsulfaat

§ 9. lõpul on toodud tabel, kus esitatakse tähtsamate hapete ja soolade nimetused.

Aluseliste soolade nimetustes on iseloomulikuks lisandiks „hüdroksü" (lühend sõnast „hüdroksüül"); kui soolas esineb kaks hüdroksüülrühma, siis vastavalt „dihüdroksü".

$Al(OH)(NO_3)_2$ — alumiiniumhüdroksünitraat
$Bi(OH)_2NO_3$ — vismutdihüdroksünitraat

§ 9. **Happejäägid.** Keskseid ja hapusid soolasid võib vaadelda kui metalli ühendeid vastavate happejääkidega. Näiteks soolad K_2SO_4, $CaSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ sisaldavad metalli ioonide kõrval veel väävelhappe jääki SO_4, kuna soolad $KHSO_4$, $NaHSO_4$, $Ba(HSO_4)_2$ sisaldavad väävelhappe jääki koostisega HSO_4 (viimases sisaldub happe vesinik, mis osaliselt on happest soola koostisse üle läinud). Järelikult võib väävelhappe soolades olla kahte liiki happejääke:

H_2SO_4	HSO_4	SO_4
väävelhape	väävelhappe jäägid	

HSO_4 vastab hapudele sooladele (näiteks $KHSO_4$), SO_4 aga keskse tele sooladele (näiteks K_2SO_4). Kolmealuselise fosforhappe soolades võib olla kolme liiki happejääke:

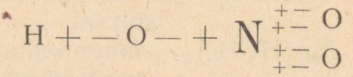
H_3PO_4	H_2PO_4	HPO_4	PO_4
fosforhape	fosforhappe jäägid		

H_2PO_4 kuulub divesiniksoolade koostisse (näiteks NaH_2PO_4), HPO_4 — vesiniksoolade koostisse (näiteks Na_2HPO_4) ja PO_4 — keskse te soolade koostisse (näiteks Na_3PO_4).

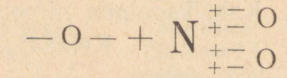
Happejäägid ei saa iseseisvalt eksisteerida. Neil oleks vaba (küllastumata) valents, nagu selgub hapete ja nende jääkide struktuurvalemite kõrvutamisest alljärgnevates tüüpilistes näidetes.

1. Lämmastikhape (ühealuseline) (HNO_3):

HNO_3 struktuurvalem:

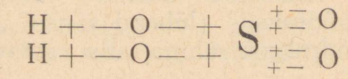


Negatiivselt ühevalentne jääk NO_3 (kuulub keskse te soolade koostisse) [1]:



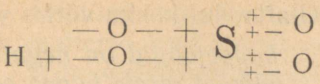
2. Väävelhape (kahealuseline) (H_2SO_4):

H_2SO_4 struktuurvalem:

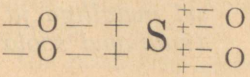


[1] Ühevalentne lämmastikhape ei moodusta hapusid soolasid.

Negatiivselt ühevalentne happejääk HSO_4 (sisaldub hapudes soolades):

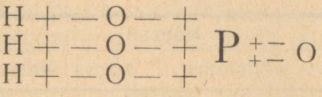


Negatiivselt kahevalentne happejääk SO_4 (sisaldub kesksetes soolades):

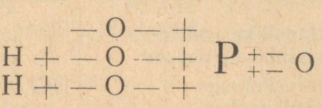


3. Fosforhape (kolmealuseline) (H_3PO_4):

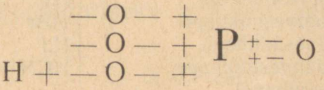
H_3PO_4 struktuurvalem:



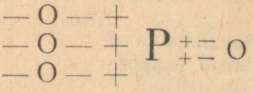
Negatiivselt ühevalentne happejääk H_2PO_4 (sisaldub hapudes soolades, kus üks happe vesinik on asendatud metalliga):



Negatiivselt kahevalentne happejääk HPO_4 (sisaldub soolades, kus kaks happe vesinikku on asendatud metalliga):



Negatiivselt kolmevalentne happejääk PO_4 (sisaldub soolades, kus kolm happe vesinikku on asendatud metalliga):



Toodud struktuurvalemite alusel saab tuletada reegli:

happejäägi valents on arvuliselt võrdne metalliga asendatud happe vesiniku aatomite arvuga.

Happejäägi valents on võrdne teda moodustavate elementide ioonide valentside summaga. Arvutuse näide (happejääkide valemites on teda moodustavate elementide valentsid kirjutatud nende märkide kohale üles):

Happejäägid:	Happejääkide valentsi arvutamine:
$\overset{+5\ -2}{NO_3}$	$(+5)+(-2\cdot 3)=-1$
$\overset{+1\ +6\ -2}{HSO_4}$	$(+1)+(+6)+(-2\cdot 4)=-1$
$\overset{+1\ +5\ -2}{H_2PO_4}$	$(+1\cdot 2)+(+5)+(-2\cdot 4)=-1$
$\overset{+5\ -2}{AsO_4}$	$(+5)+(-2\cdot 4)=-3$
$\overset{+1\ +5\ -2}{H_2Sb_2O_7}$	$(+1\cdot 2)+(+5\cdot 2)+(-2\cdot 7)=-2$

Ülaltoodut kokku võttes võib öelda:

happejäägid on negatiivse valentsiga aatomite rühmad, mis jäävad järele happe vesiniku osalisel või täielikul asendamisel metalliga ja ei ole suutelised eksisteerima iseseisvalt (kuuluvad soola koostisse).

Tähtsamad happed ja nende jäägid.

Happed		Happejäägid		Soolade nimetused
Nimetus	Valem	Valem	Valents	
A. Hapnikku mittesisaldavad happed				
Kloorvesinikhape (soolhape)	HCl	Cl	—1	Kloriid
Fluorvesinikhape	HF	F	—1	Fluoriid
Broomvesinikhape	HBr	Br	—1	Bromiid
Joodvesinikhape	HJ	J	—1	Jodiid
Tsüaanvesinikhape (sinihape)	HCN	CN	—1	Tsüaniid
Väävelvesinikhape	H_2S	S	—2	Sulfiid
B. Hapnikku sisaldavad happed				
Lämmastikhape (salpeeterhape)	HNO_3	NO_3	—1	Nitraat
Lämmastikushape (salpeetrishape)	HNO_2	NO_2	—1	Nitrit
Fosforhape	H_3PO_4	PO_4	—3	Fosfaat
„ „	„	HPO_4	—2	Vesinikfosfaat
„ „	„	H_2PO_4	—1	Divesinikfosfaat
Arseenhape	H_3AsO_4	AsO_4	—3	Arsenaat
„ „	„	$HAsO_4$	—2	Vesinikarsenaat
„ „	„	H_2AsO_4	—1	Divesinikarsenaat
Arseenishape	H_3AsO_3	AsO_3	—3	Arsenitt
„ „	„	$HAsO_3$	—2	Vesinikarsenitt
„ „	„	H_2AsO_3	—1	Divesinikarsenitt
Väävelhape	H_2SO_4	SO_4	—2	Sulfaat
„ „	„	HSO_4	—1	Vesiniksulfaat (bisulfaat)
Väävlishape	H_2SO_3	SO_3	—2	Sulfit
„ „	„	HSO_3	—1	Vesiniksulfit (bisulfit)
Süsihape	H_2CO_3	CO_3	—2	Karbonaat
„ „	„	HCO_3	—1	Vesinikkarbonaat (bikarbonaat)
Ränihape	H_2SiO_3	SiO_3	—2	Silikaat

§ 10. Soolade valemite koostamine. Soolade valemite koostamise meetoditega tutvumise eesmärgil vaatleme konkreetset näidet: koostame kaltsiumfosfaadi valemi. Seda soola võib vaadelda kui kaltsiumi positiivselt kahevalentsete ioonide (Ca^{++}) ühendit negatiivselt kolmevalentsete fosforhappe jääkidega (PO_4^{---}). Et soolade molekulid on elektriliselt neutraalsed, siis positiivse valentsiga kaltsiumi ioonide arv, mida sisaldab kaltsiumfosfaadi molekul, peab võrduma happejääkide PO_4 negatiivsete valentsiühikute arvuga. On selge, et valentsiühikute üldarv peab võrduma 2 ja 3 vähima ühiskordsega, s. t. 6-ga. Siit järgneb, et elektriliselt neutraalse kaltsiumfosfaadi molekul peab sisaldama kolm kaltsiumi iooni Ca^{++} ja kaks happejääki PO_4^{---}. Otsitav valem on $Ca_3(PO_4)_2$. Selle soola molekul on elektriliselt neutraalne:

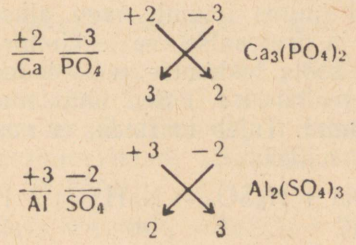
$$\underset{\text{metalli ioonide laeng}}{(2 \cdot 3)} + \underset{\text{happejääkide laeng}}{(-3 \cdot 2)} = \underset{\text{molekuli laeng}}{0}$$

Selle alusel võib soolade valemite koostamiseks tuletada järgmise reegli:

Reegel:	Näide:
Selleks et kirjutada soola valemit, on tarvis:	Kirjutada kaltsiumfosfaadi valem:
1. Kirjutada metalli märk ja sellele juurde happejäägi valem	$Ca\ PO_4$
2. Märkida metalli ja happejäägi valents	$\overset{+2}{Ca}\ \overset{-3}{PO_4}$
3. Nende vähima ühiskordse järgi kirjutada indeksid	$Ca_3(PO_4)_2$

Toodud reegli kasutamisel ei ole vajadust valemit kolm korda ümber kirjutada: jätkub tema ühekordsest kirjutamisest, kusjuures talle antakse järk-järgult vajalik kuju. Kui molekuli koostisse kuulub ainult üks happejääk, siis teda ei asetata sulgudesse.

Punkt 3-nda juures võib kasutada ka lk. 134—135 toodud võtet. Selle võtte kasutamise olemus soolade valemite juures on selge järgmistest näidetest:



Hapude soolade (vesiniksoolade) valemid koostatakse samade reeglite järgi.

Näide. Kaltsiumvesinikkarbonaadi valem koostatakse nii:

1. Kirjutatakse metalli märk ja vastava happejäägi valem . . . . . $CaHCO_3$

$$\overset{+2}{Ca}\overset{-1}{HCO_3}$$

2. Märgitakse metalli ja happejäägi valents . $CaHCO_3$

3. Vähima ühiskordse järgi leitakse indeksid . $Ca(HCO_3)_2$

§ 11. Soolade tekkimise tähtsamad viisid. Tähtsamateks soolade tekkimise reaktsioonideks on:

1. Happe vesiniku asendamine metalliga. Skemaatiliselt väljendub see järgmiselt:

hape + metall = sool + vesinik

Näide: tsingi mõjustamine väävelhappega:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

Analoogiliselt võivad happega reageerida ka paljud teised metallid, nagu raud, magneesium, kaltsium jne., moodustades soolasid, mitte aga kõik metallid.

2. Happe toime aluselistesse oksüüdidesse. Skemaatiliselt väljendub see järgmiselt:

hape + oksüüd = sool + vesi

Selle reaktsiooni juures oksüüdi hapnik moodustab happe vesinikuga vee, näiteks:

$$2HNO_3 + CaO = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$

3. Aluste mõjustamine hapetega. Skemaatiliselt väljendub see järgmiselt:

hape + alus = sool + vesi

Näide:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Selle reaktsiooni juures toimub nagu aluseliste ja happeliste omaduste hävimine ja neutraalse vee tekkimine. Selle tõttu nimetatakse niisuguseid soola tekkimise reaktsioone neutraliseerimisreaktsioonideks. See tüüp soola tekkimise reaktsioone on üsna levinud. Tuleb märkida, et neutraliseerimine võib olla ka mittetäielik, näiteks:

$$\underset{\text{hapu sool}}{NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4} + H_2O$$

4. Hapete anhüdriidide ja aluste vastastikune toime. Skemaatiliselt väljendub see järgmiselt:

alus + anhüdriid = sool + vesi

Näide:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Seda soola saamise viisi kasutatakse neil juhtudel, kui anhüdriid veega otseselt ei moodusta hapet. Näiteks ränihappe anhüdriid (SiO_2) ei reageeri veega, mida võiks oodata järgmise võrrandi põhjal:

$$H_2O + SiO_2 = H_2SiO_3$$

Sel juhul näiteks naatriumsilikaadi saamiseks sulatatakse ränihappe anhüdriid (SiO_2) naatriumhüdroksüüdiga koos. Reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi järgi:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$

5. Hapete anhüdriidide ja aluseliste oksüüdide vastastikune toime. Skemaatiliselt oleks see:

anhüdriid + aluseline oksüüd = sool

Näide:

$$SO_3 + CaO = CaSO_4$$

6. Metalli otsene ühinemine metalloidiga. Nii moodustuvad paljud hapnikku mittesisaldavate hapete soolad. Näiteks võib naatrium otseselt ühineda klooriga, moodustades soola — naatriumkloriidi (NaCl) — järgmise võrrandi järgi:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Samuti moodustuvad metallide sulfiidid, mida tuleb vaadelda happe H_2S sooladena, näiteks:

$$Zn + S = ZnS$$

Sellise soolatekkimise tüübi skeem oleks:

metall + metalloid = sool

7. Happe toime soolasse. Selle reaktsiooni puhul metall ja vesinik vahetavad kohad. Tekivad uus sool ja uus hape. Näiteks kui baariumnitraadi [$Ba(NO_3)_2$] lahusele lisada väävelhapet, siis tekib baariumsulfaadi ($BaSO_4$) sade, kuna lahusesse jääb lämmastikhape (HNO_3):

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_3$$

8. Sooladevaheline vahetusreaktsioon. See reaktsioon seisab selles, et kahe omavahel reageeriva soola metallid vahetavad kohad, moodustades kaks uut soola. Näiteks kui hõbenitraadi ($AgNO_3$) lahusele lisada naatriumkloriidi (NaCl) lahust, siis tekib hõbekloriidi (AgCl) sade, kuna $NaNO_3$ jääb lahusesse:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Ei tule arvata, et toodud juhtudega on haaratud kõik need mitmekesised keemilised reaktsioonid, millede tulemusena moodustuvad soolad. Peale selle tuleb meeles pidada, et mitte igat soola ei ole võimalik ükskõik missugusel eeltoodud viisil valmistada. On soolasid, mille saamiseks tuleb teostada rida vahepealseid reaktsioone, mõned teoreetiliselt võimalikud soolad pole veel senini tehniliselt valmistatavad jne.

§ 12. Reaktsioonide pöörduvus. Soolade saamise kaks viimast viisi põhinevad Berthollet' seadusel. Kaks ainet, mis sisaldavad elemente (või radikaale) MX ja NY, moodustavad nendevahelise keemilise vahetusreaktsiooni teel ained MY ja NX:

$$MX + NY = MY + NX \qquad (I)$$

Uute ainete tekkimine Berthollet' seaduse järgi ei jõua lõpule, kui ükski reaktsiooni saadustest ei lahku keemilise mõjustuse piirkonnast. Kui segada näiteks naatriumkloriidi (NaCl) ja kaaliumnitraadi (KNO_3) lahus, siis tekib reaktsioon, mille tulemusena tekivad naatriumnitraat ($NaNO_3$) ja kaaliumkloriid (KCl):

$$NaCl + KNO_3 = NaNO_3 + KCl \qquad (a)$$

Mõlemad tekkivad ained jäävad lahusesse ja ei eemaldu keemilise mõjustuse piirkonnast. Selle tõttu nad ($NaNO_3$ ja KCl) reageerivad tekkimise järel uuesti omavahel ja moodustavad lähteained, s. t. NaCl ja KNO_3:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3 \qquad (b)$$

Järelikult teostub samas anumas samaaegselt kaks reaktsiooni: otsene (a) ja vastupidine (b). Reaktsioone, mille saadused reageerivad uuesti omavahel ja annavad lähteaineid, nimetatakse pöörduvateks. Pöörduvate reaktsioonide märkimiseks kasutatakse võrdsusmärgi asemel kahte vastassuunalist noolt:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl \qquad (c)$$

või üldisel kujul:

$$A + B \rightleftharpoons C + D, \qquad (II)$$

kus A ja B on lähteained ning C ja D — reaktsiooni saadused.

Pöörduvate reaktsioonide olemasolu tõttu ei muutu lähteained täielikult reaktsiooni saadusteks. Toodud näites on reageerivas segus 4 soola: NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ ja KCl (igaühte kindel kogus). Seoses sellega öeldakse, et pöörduvad reaktsioonid „ei kulge lõpuni".

Reageerivate ainete iseloom mõjustab tugevasti lähteainete ja reaktsiooni saaduste suhet. Näiteks neutraliseerimisreaktsioonis

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

praktiliselt puudub pöörduv reaktsioon:

$$Ca(NO_3)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + Ca(OH)_2$$

Selliseid reaktsioone nimetatakse pöördumatuiks. Pöördumatute reaktsioonide võrranditesse asetatakse võrdsusmärk või ühele poole suunatud nool.

Pöörduvaid reaktsioone saab muuta pöördumatuiks, kui takistada vastupidise reaktsiooni kulgemist. Näiteks naatriumkloriidi (NaCl) ja väävelhappe (H_2SO_4) vahel toimub kinnises nõus reaktsioon:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl \qquad (2)$$

Et reaktsioon toimub kinnises nõus, siis tekkiv kloorvesinik reageerib uuesti naatriumbisulfaadiga, andes naatriumkloriidi ja väävelhappe. Neis tingimustes on reaktsioon pöörduv. Kui aga reaktsioon teostada soojendamisega lahtises nõus, siis haihtub tekkiv kloorvesinik ja seega lahkub reaktsiooni piirkonnast, mis teeb vastupidise reaktsiooni

$$NaHSO_4 + HCl \longrightarrow H_2SO_4 + NaCl$$

praktiliselt olematuks ja reaktsioon

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

muutub pöördumatuks.

Ühe reaktsioonisaaduse lahkumine reaktsiooni keskkonnast võib toimuda ka teisel viisil. Näitena võtame reaktsiooni baariumkloriidi ($BaCl_2$) ja naatriumsulfaadi (Na_2SO_4) vahel, mille tulemusena tekib kaks uut ainet — baariumsulfaat ja naatriumkloriid:

$$\underset{\substack{\text{baarium-}\\\text{kloriid}}}{BaCl_2} + \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{sulfaat}}}{Na_2SO_4} = \underset{\substack{\text{baarium-}\\\text{sulfaat}}}{BaSO_4}\downarrow + \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{kloriid}}}{2NaCl} \qquad (3)$$

Baariumsulfaat ($BaSO_4$) vees praktiliselt ei lahustu ja tekkimise ulatuses sadestub välja, järelikult lahkub naatriumkloriidiga reageerimise piirkonnast. Selle tõttu vastupidine reaktsioon

$$BaSO_4 + 2NaCl \longrightarrow BaCl_2 + Na_2SO_4$$

on praktiliselt olematu ja reaktsioon (3) kulgeb lõpuni.

Niisiis:

1. *Pöörduvaks nimetatakse sellist reaktsiooni, mille saadused tunduval määral reageerivad omavahel, andes saadusena reaktsiooni lähteaineid.*
2. *Pöördumatuiks nimetatakse selliseid reaktsioone, kus vastupidine reaktsioon praktiliselt puudub.*
3. *Reaktsioon, mille saadustest üks reaktsiooni kulgemise tingimustes tekib gaasina või sadestub välja, kulgeb praktiliselt lõpuni, s. t. on pöördumatu.*
4. *Pöördumatute reaktsioonide hulka kuuluvad ka reaktsioonid, milledes neutraliseeritakse tugevad happed (HCl, HNO_3, H_2SO_4 jt.) leelistega.*

Reaktsioonide pöörduvuse tingimuste uurimine on suure tähtsusega keemiatööstusele, sest keemiliste protsesside pöördumatuse tingimuste loomine annab võimaluse tõsta saagist, s. o. saadava produktsiooni kogust.

Mõningate soolade ja aluste lahustuvuse andmed on toodud tabelis lk. 169.

§ 13. **Massitoimeseadus. Tasakaalukonstant.** Keemilise reaktsiooni kiirust mõõdetakse aine gramm-molekulide arvuga, mis muutub ajaühiku vältel. See kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega g-molides liitri kohta (massitoimeseadus, kindlaks määratud 1867. a. Guldbergi ja Waage poolt). Selle seaduse järgi on reaktsiooni

$$A + B \rightarrow C + D$$

kiirus

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B], \qquad (a)$$

kus k_1 on antud reaktsiooni kiirus juhul, kui kummagi lähteaine A ja B kontsentratsioon on 1 g-mol liitri kohta ja $[A]$ ning $[B]$ on antud ainete A ja B antud kontsentratsioonid samuti g-molides liitri kohta. Vastavalt on vastupidise reaktsiooni

$$A + B \leftarrow C + D$$

kiirus

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D], \qquad (b)$$

kus k_2 on reaktsiooni kiirus juhul, kui kummagi aine C ja D kontsentratsioon on 1 g-mol liitri kohta ning $[C]$ ja $[D]$ on ainete C ja D antud kontsentratsioonid liitri kohta.

Tähtsamate soolade ja aluste lahustuvus vees [1].

	Cl^-	S^{--}	SO_3^{--}	SO_4^{--}	PO_4^{---}	CO_3^{--}	SiO_3^{--}	NO_3^-	$C_2H_3O_2^-$	OH^-
K^+	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l
Na^+	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l
NH_4^+	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l
Ba^{++}	l	l	e	e	e	e	e	l	l	rl
Ca^{++}	l	rl	e	rl	e	e	e	l	l	rl
Mg^{++}	l	l	e	l	e	e	e	l	rl	e
Al^{+++}	l	—	—	l	e	—	e	l	e	e
Cr^{+++}	l	—	—	l	e	—	e	l	rl	e
Fe^{++}	l	e	e	l	e	e	e	l	e	e
Fe^{+++}	l	—	—	l	e	e	e	l	e	e
Mn^{++}	l	e	e	l	e	e	e	l	e	e
Zn^{++}	l	e	e	l	e	e	e	l	e	e
Ag^+	e	e	e	rl	e	e	e	l	e	—
Hg^+	e	e	e	rl	e	e	—	l	e	—
Hg^{++}	l	e	e	l	e	e	—	l	e	—
Cu^{++}	l	e	e	l	e	e	e	l	e	e
Pb^{++}	rl	e	e	e	e	e	e	l	e	e
Bi^{+++}	—	e	e	l	e	e	—	l	e	e
Sn^{++}	l	e	—	l	e	—	—	—	e	e

Kui reaktsiooni ja sellele vastupidise reaktsiooni kiirused muutuvad võrdseks (s. t. $v_1 = v_2$), siis tekib nn. „keemiline tasakaal". Sel juhul

$$k_2 \cdot [C] \cdot [D] = k_1 \cdot [A] \cdot [B], \tag{c}$$

kust saame

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2}. \tag{d}$$

[1] Tähised tabelis:

l — vees lahustuv aine,
rl — vees raskesti lahustuv aine,
e — aine vees praktiliselt ei lahustu.
Joon tähendab seda, et aine laguneb vees või teda pole veel saadud.

Suurused k_1 ja k_2, mis näitavad reaktsiooni kiirust ainete vahel ühemolaarses lahuses, on antud temperatuuril püsivad suurused. Selle tõttu ka nende suhe on püsiv suurus.

Tähistame selle suuruse K-ga, s. t. $K = \frac{k_1}{k_2}$. Siis võib valemit (d) kujutada järgmiselt:

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K. \qquad \text{(e)}$$

Järelikult:

antud pöörduva reaktsiooni puhul, kui on saavutatud keemilise tasakaalu seisund, on reaktsiooni saaduste kontsentratsioonide ja lähteainete kontsentratsioonide korrutise suhe antud temperatuuril püsiv suurus.

Suurust K nimetatakse tasakaalukonstandiks. Ta oleneb temperatuurist (igal antud temperatuuril on tasakaalukonstandil teatud kindel suurus).

Valemist (e) järgneb, et pöörduvate reaktsioonide puhul mingisuguse reaktsioonist osavõtva aine kontsentratsiooni suurendamine kutsub esile teisel pool pöörduvusmärki asuvate ainete uute koguste tekkimise. Näiteks viime reaktsioonisegusse teatud lisakoguse ainet A. Siis selle aine kontsentratsioon tõuseb ja hakkab võrduma $[A']$-ga, kusjuures $[A'] > [A]$. Selle tulemusena valemi (e) nimetaja suureneb samuti: $[A'] \cdot [B] > [A] \cdot [B]$. Murd $\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$ on definitsiooni järgi püsiv suurus ja võrdub tasakaalukonstandiga K. Selleks et ta jääks muutumatuks, peab suurenema lugeja $[C] \cdot [D]$. Teiste sõnadega, peavad tõusma ainete C ja D kontsentratsioonid. Vaadeldava reaktsiooni käigus on tekkinud ainete C ja D lisakogused.

Kui aga aine C kontsentratsioon väheneb (näiteks aine lahkub reaktsioonisegust gaasina), siis uus kontsentratsioon $[C'] < [C]$. Antud reaktsiooni lähteainete kontsentratsioonid $[A]$ ja $[B]$ nende ainete uute koguste reaktsioonisegusse viimise näol ei muutu. Järelikult murru $\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$ nimetaja jääb muutumatuks. Selleks et nimetatud murru suurus aine C kontsentratsiooni vähenemise tõttu ei muutuks, peab tõusma aine D kontsentratsioon. Järelikult mingisuguse reaktsioonist osavõtva aine kontsentratsiooni vähenemine viib temaga samal võrrandipoolel asuva aine lisakoguste tekkimisele.

§ 14. Keemiliste võrrandite koostamine. Keemiliste võrrandite koostamisel tuleb, eriti alguses, kinni pidada järgmisest järjestusest:

1. Kirjutada reaktsiooni skeem sõnadega.
2. Üksikute ainete nimetused asendada nende valemitega.
3. Iga valemit kontrollida üksikult valentsi suhtes.
4. Kui valemid on hoolikalt kontrollitud, asuda tegurite leidmisele üksikute elementide aatomite (või tervete radikaalide) arvu kokkulugemise teel nii võrrandi vasakul kui ka paremal poolel.

Toome mõned näited võrrandite koostamise kohta.

1. Fosforhappe reageerimine kaltsiumhüdroksüüdiga, mille tulemusena saadakse kaltsiumfosfaat (Ca_3PO_4) ja vesi.

1) Reaktsiooni sõnaline skeem:

fosforhape + kaltsiumhüdroksüüd → kaltsiumfosfaat + vesi

2) Nimetuste asendamine vastavate valemitega:

$$H_3PO_4;\ Ca(OH)_2;\ Ca_3(PO_4)_2;\ H_2O$$

3) Valemite kontroll valentsi järgi:

$$\overset{+1\ -3}{H_3\overline{PO_4}};\ \overset{+2\ -1}{Ca\overline{(OH)}_2};\ \overset{+2\ -3}{Ca_3\overline{(PO_4)}_2};\ \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

4) Võrrandi koostamine ja tegurite leidmine:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$
$$2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

2. Divesinikfosfaadi ja vee tekkimine fosforhappe toimel kaltsiumhüdroksüüdisse:

1) fosforhape + kaltsiumhüdroksüüd ⟶ kaltsiumvesinikfosfaat + vesi

2) $H_3PO_4;\ Ca(OH)_2;\ Ca(H_2PO_4)_2;\ H_2O$

3) $\overset{+1\ -3}{H_3\overline{PO_4}};\ \overset{+2\ -1}{Ca\overline{(OH)}_2};\ \overset{+2\ -1}{Ca\overline{(H_2PO_4)}_2};\ \overset{+1\ -2}{H_2O}$

4) $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$
$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$

Kogemusi omades jäetakse 1. punkt välja ja 2. ning 3. punkt ühendatakse, s. t. reageerivate ainete valemeid kirjutades ühtlasi kontrollitakse neid valentsi suhtes ja leitakse indeksid. Alles pärast seda leitakse tegurid.

Tuleb meeles pidada, et tegurite leidmisel ei tohi valentsi järgi kontrollitud valemeis indekseid muuta, sest see võib põhjustada jämedaid vigu.

Näide.

Koostada võrrand alumiiniumsulfaadi reaktsioonile baariumkloriidiga, mille tulemusena tekib baariumsulfaadi sade:

1) $\overset{+3\ -2}{Al_2\overline{(SO_4)}_3} + \overset{+2\ -1}{BaCl_2} \longrightarrow \overset{+2\ -2}{Ba\overline{SO}_4}\downarrow + \overset{+3\ -1}{AlCl_3}$

2) $Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 3BaSO_4\downarrow + 2AlCl_3$

§ 15. Amfoteersus. Eespool oli märgitud, et metalloidide iseloomustavaks omaduseks on hapete ja nende anhüdriidide moodustamine, metallidel aga aluseliste oksüüdide ja aluste moodusta-

mine. Metallide tähtsamaks tunnusmärgiks on nende võime happeid neutraliseerida. Vaatleme sellelt seisukohalt alumiiniumi. Alumiiniumhüdroksüüd reageerib hapetega, moodustades alumiiniumi soolasid (neutraliseerimisreaktsioon), näiteks:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O \quad (1)$$

Selles reaktsioonis avalduvad $Al(OH)_3$ aluselised omadused ja alumiinium ise on metalli osas. $Al(OH)_3$ aga reageerib ka leelistega (samuti neutraliseerimisreaktsioon), näiteks:

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3 + 3H_2O \quad (2)$$

Na_3AlO_3 (naatriumaluminaat) kuulub omadustelt soolade klassi. Reaktsioonis (2) esineb $Al(OH)_3$ happena. Selle tõttu võib selle aine valemit kirjutada: H_3AlO_3. Valem (2) kujuneb siis järgmiseks:

$$H_3AlO_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3 + 3H_2O \quad (3)$$

Nii sisaldub alumiinium metalloidina happejäägis AlO_3 (ühendites H_3AlO_3 ja Na_3AlO_3).

Elemente, mis kord esinevad metallidena, kord aga metalloididena, nimetatakse amfoteerseteks[1]. Alumiinium on amfoteerne element. Selliste elementide hulka kuuluvad ka tsink, seatina, tina, kroom jne.

Võrrandite (1) ja (3) kõrvutamisel selgub, et alumiiniumhüdroksüüdi saab liigitada nii happeks kui ka aluseks; tema valemit saab kirjutada järelikult kahel viisil:

$Al(OH)_3$ — alumiiniumhüdroksüüd (alus)
H_3AlO_3 — alumiiniumhape

Esimeses valemis on rõhutatud aine aluselised omadused (hüdroksüülrühmad on välja eraldatud — aluse tunnusmärk), teises — happelised omadused (välja on eraldatud happe vesiniku aatomid, mida on võimalik asendada metallidega). Hüdroksüüde, millel on samaaegselt happelised ja aluselised omadused, nimetatakse amfoteerseteks (amfolüütideks). Peale $Al(OH)_3$ on amfoteersed $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ jt. Nagu $Al(OH)_3$, nii ka nemad astuvad neutraliseerimisreaktsiooni nii hapetega kui ka alustega.

[1] Elementide amfoteersusest räägitakse teatud relatiivsusega lühiduse mõttes. Tuleb silmas pidada, et neil juhtudel on jutt elementidest, mille oksüüdidel ja hüdroksüüdidel on amfoteersed omadused. Mõnikord nimetatakse selliseid elemente metall-metalloidideks.

Aluses $Al(OH)_3$ esineb alumiinium metallina, happes H_3AlO_3 aga metalloidina. Järelikult oksüüdi Al_2O_3 tuleb ühel juhul vaadelda aluselise oksüüdina, teisel juhul aga happe anhüdriidina. Al_2O_3 happelist iseloomu tõestab veel see fakt, et tema kokkusulatamisel mõningate aluseliste oksüüdidega tekivad soolad, näiteks:

$$\underset{\text{aluseline oksüüd}}{3Na_2O} + \underset{\text{happe anhüdriid}}{Al_2O_3} = \underset{\text{sool}}{2Na_3AlO_3}$$

Järelikult on Al_2O_3 amfoteerne oksüüd.

Paljudel elementidel, millel on muutlik valents, oleneb oksüüdi iseloom (aluseline, amfoteerne või happeline) oksüdeerumisastmest: mida kõrgem on oksüdeerumisaste, seda tugevam on oksüüdi happeline iseloom. Mangaan näiteks moodustab järgmisi oksüüde:

Mangaan(II)-oksüüd	Mangaan(III)-oksüüd	Mangaan(IV)-oksüüd
$\overset{+2}{Mn}O$	$\overset{+3}{Mn}_2O_3$	$\overset{+4}{Mn}O_2$
aluselised oksüüdid		amfoteerne oksüüd

Mangaan(VI)-oksüüd	Mangaan(VII)-oksüüd
$\overset{+6}{Mn}O_3$	$\overset{+7}{Mn}_2O_7$
hapete anhüdriidid	

Esimesed kaks oksüüdi moodustavad ainult aluseid $\overset{+2}{Mn}(OH)_2$ ja $\overset{+3}{Mn}(OH)_3$ ning soolasid, nagu $\overset{+2}{Mn}Cl_2$, $\overset{+3}{Mn}_2(SO_4)_3$ jt. Kahe- ja kolmevalentsele mangaanile vastavaid happeid ei ole saadud. Neljavalentne mangaan moodustab nii aluse kui ka happe (H_2MnO_3 — mangaanishape). Kuue- ja seitsmevalentse mangaani oksüüdid moodustavad ainult happeid: mangaanhappe[1] (H_2MnO_4) ja permangaanhappe ($HMnO_4$). Samuti tuntakse kolme kroomi oksüüdi, millede iseloom on järgmine: kroom(II)-oksüüd ($\overset{+2}{Cr}O$) on aluseline oksüüd, kroom(III)oksüüd ($\overset{+3}{Cr}_2O_3$) on amfoteerne ja kroom(VI)oksüüd ($\overset{+6}{Cr}O_3$) on kroomhappe anhüdriid. Analoogiline pilt esineb ka arseeni, vismuti, antimoni ja teiste elementide oksüüdidel.

[1] Vabal kujul ei ole veel saadud. Sooladest esinevad K_2MnO_4, $CaMnO_4$ jt.

Ka raud avaldab kõrgemates oksüdeerumisastmetes amfoteerseid omadusi. Nii on kahevalentse raua oksüüd (FeO) aluseline: raud(II)hüdroksüüd [$Fe(OH)_2$] ei avalda happelisi omadusi. Kolmevalentse raua oksüüd (Fe_2O_3) on amfoteerne. Raud(III)-hüdroksüüd on aluseliste omaduste kõrval ka happeliste (kuigi nõrgalt avalduvate) omadustega: tuntakse rauashappe ($HFeO_2$) soolasid, milles raud on positiivselt kolmevalentne. Veel on saadud soolasid koostisega: K_2FeO_4 (kaaliumferraat), $BaFeO_4 \cdot H_2O$ (baariumferraat) jt., milles raud on positiivselt kuuevalentne. Need soolad vastavad oma koostiselt raudhappele (H_2FeO_4), kus raud on metalloidi osas (vaba raudhapet ja temale vastavat anhüdriidi FeO_3 ei ole seni saadud). Toodud näited tõestavad, et amfoteersuse nähtus on laialt levinud.

§ 16. Hapnikühendite klasside vaheline side. Kokkuvõttena toome vaadeldud hapnikühendite klasside vahelise sideme skeemi. Selles skeemis on arvestatud ainult soolasid moodustavaid oksüüde kui peamist tähtsust omavaid (indiferentsed oksüüdid, nagu CO, NO jt., on ära jäetud).

Hapnikühendite klasside sideme skeem.

Elemendid

Metallid	Metalloidid
Na, Mg, Ca	C, S, N

\+ hapnik

Oksüüdid

Aluselised	Amfoteersed	Happelised (hapete anhüdriidid)
Na_2O, MgO, CaO, CrO, MnO, FeO	ZnO, Al_2O_3, PbO, Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3	CO_2, SO_3, N_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7, FeO_3

\+ vesi

Oksüüdide hüdraadid

Alused	Amfolüüdid	Happed
NaOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Cr(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$	$Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Fe(OH)_3$	H_2CO_3, H_2SO_4, HNO_3, H_2CrO_4, $HMnO_4$, H_2FeO_4

Soolad

§ 17 Peroksüüdid (ülihapendid). Soolataoliste ainete eri rühma moodustavad metallide peroksüüdid (ülihapendid). Oma koostiselt meenutavad peroksüüdid vastavate metallide oksüüde.

$\overset{+1}{Na_2O}$	Na_2O_2	$\overset{+2}{BaO}$	BaO_2
naatrium-oksüüd	naatrium-peroksüüd	baarium-oksüüd	baarium-peroksüüd

Peroksüüdid erinevad oksüüdidest suurema hapnikusisalduse poolest võrreldes sellega, mida võiks oodata vastavalt metalli valentsile. See on seoses peroksüüdide struktuuri erisustega. Oksüüdides on hapniku aatomid oma valentssidemetega ühendatud ainult metallidega, kuid mitte omavahel. Peroksüüdides eksisteerib valentsside ka otseselt hapniku aatomite vahel: siin moodustub nn. „peroksüüdne ahel", näiteks:



kaltsiumoksüüd kaltsiumperoksüüd

Keemiliste omaduste poolest tuleb peroksüüdid paigutada soolade klassi: nad on nõrga happe — vesinikperoksüüdi (H_2O_2) soolad. Viimase happeline iseloom tõestub näiteks sellega, et tema ja aluste vahel toimuvad neutraliseerimisreaktsioonid:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

Soolataoliste ainetena reageerivad peroksüüdid hapetega, kusjuures toimub vahetusreaktsioon, näiteks:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Vesinikperoksüüdi tekkimine vahetusreaktsioonis hapetega on iseloomulik ainult metallide peroksüüdidele. Normaalsed oksüüdid annavad samadel tingimustel vee, näiteks:

$$BaO + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O$$

Seda reaktsiooni kasutataksegi normaalse oksüüdi ja peroksüüdi kindlaksmääramiseks, näiteks:

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O \quad (1)$$
$$CaO_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O_2 \quad (2)$$

Esimesel juhul on meil tegemist normaalse oksüüdiga, sest reaktsiooni saadusena ei tekkinud vesinikperoksüüdi, teisel juhul aga on meil olemas peroksüüd, sest reaktsiooni saaduste hulgas on vesinikperoksüüd.

Peroksüüdid on tugevad oksüdeerijad. Lagunedes, nagu näiteks vesinikperoksüüd (H_2O_2):

$$H_2O_2 = H_2O + O,$$

eraldavad nad aktiivset hapnikku. Metallide peroksüüdid on tahked kehad.

Peroksüüdide iseloomuga ühendid etendavad Bach-Engleri teooria järgi suurt osa looduslikes tingimustes toimuvates oksüdeerumisprotsessides.

Laboratoorsed tööd.

12. töö. Hapete ja aluste toime indikaatoritesse.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Lakmuselahus (sinine ja punane), fenoolftaleiini lahus alkoholis, metüüloranži lahus (tilgutis), lakmuspaber, lahjendatud happed: soolhape, väävelhape, lämmastikhape, fosforhape; lahjendatud leelised: naatriumhüdroksüüd, kaaliumhüdroksüüd ja kaltsiumhüdroksüüd, NaCl lahus. Asetada välja kollektsioonipreparaadid: lakmus (kui on, siis ka lakmoiid), fenoolftaleiin, metüüloranž, naatriumhüdroksüüd, kaaliumhüdroksüüd ja kaltsiumhüdroksüüd.

b) Nõud ja seadised:

8 katseklaasi alusel.

Töö teostamise kord:

a) Hapete toime indikaatoritesse.

1. Valada 8 katseklaasi umbes pooles ulatuses vett. Igasse katseklaasi paari lisada vähehaaval mitmesuguseid katseks võetud indikaatoreid (sinist ja punast lakmust, fenoolftaleiini, metüüloranži). Meeles pidada võetud indikaatorite värvus.

2. Nelja katseklaasi, mis sisaldavad erinevaid indikaatoreid, lisada mõni tilk soolhapet (ülejäänud jätta värvuse võrdlemiseks). Jälgida happe mõjul tekkivat värvuse muutumist. Kas punase lakmuse värvus happe mõjul muutus? Kas fenoolftaleiini värvus happe juurdelisamisel muutus? Kas selle indikaatori abil on võimalik hapet vees kindlaks määrata?

3. Puhtaks pestud 8 katseklaasi valada uuesti kuni pooleni vett. Nelja nendest lisada sinise lakmuse lahust ja ülejäänud nelja metüüloranži lahust. Igasse katseklaasi paari (mis sisaldavad erinevaid indikaatoreid) lisada erinevaid happeid: esimesse paari soolhapet, teise paari väävelhapet jne. Märkida värvuse muutumised. Kas indikaatori abil on võimalik vahet teha näiteks soolhappe ja väävelhappe vahel?

b) Leeliste toime indikaatoritesse.

1. Korrata kõik kirjeldatud katsed, asendades happed erinevate leelistega. Mille poolest erineb hapete ja leeliste toime fenoolftaleiinisse? Kas lakmuse sinine värvus muutub leelise toimel?

2. Nelja eri katseklaasi valada soolhapet, naatriumhüdroksüüdi, vett ja keedusoola lahust. Proovida kõiki võetud lahuseid alguses sinise lakmuspaberiga ja siis punasega. Kas nii saab vahet teha leelise ja happe vahel, keedusoola lahuse ja vee vahel?

3. Joonestada järgmise skeemi järgi tabelike ja täita selles kõik lahtrid:

Indikaatori nimetus	Indikaatorite värvus	
	happelises keskkonnas	aluselises keskkonnas
Lakmus		
Fenoolftaleiin		
Metüüloranž		

13. töö. Lubja kustutamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

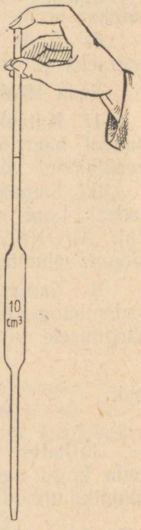
Värskelt põletatud lubja tükid, lakmuspaber.

b) Nõud ja seadised:

Portselankauss, klaaspulk, tiiglitangid, katseklaasid, filtrimisseadis, pesupudel, painutatud klaastoru.

Töö teostamise kord:

1. Tiiglitangidega asetada tükk põletatud lupja (kaltsiumoksüüdi) portselankaussi.
2. Pesupudelist lisada niipalju vett, kuipalju kaltsiumoksüüd enesesse imeb (vaba vett ei tohi jääda). Jälgida, mis toimub. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Millisesse klassi kuulub saadud aine? Tuua tema keemiline ja tavaline nimetus.
3. Reaktsiooni lõppemisel lahjendada saadud produkt tugevasti veega, segada seda klaaspulgaga ja vedelik filtrida. Kuidas nimetatakse saadud vedelikku?
4. Selleks et veenduda, et saadud läbipaistev vedelik on tõepoolest lubjavesi, valada teda katseklaasi ja puhuda temast klaastoru kaudu õhku läbi (kopsudes olev õhk on suhteliselt rikas süsihappegaasist). Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.



Joon. 46. Pipett.

14. töö. Neutraliseerimisreaktsioon.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Soolhape ja naatriumhüdroksüüdi lahjendatud lahused, lakmuspaber, välja panna naatriumkloriidi kollektsioonipreparaat.

b) Nõud ja seadised:

Portselankauss, klaaspulk, kolmjalg võrguga, põleti, kaks pipetti à 10 cm³ (joon. 46).

Töö teostamise kord:

1. Puhta pipetiga kanda portselankaussi 10 cm³ naatriumhüdroksüüdi lahjendatud lahust. Teise pipetti võtta 10 cm³ lahjendatud soolhapet. Hapet lasta pipetist järk-järgult kaussi leelisega, viimast klaaspulgaga vahetpidamata segades. Lühikeste ajavahemike järel võtta sama klaaspulgaga proov (1 tilk) ja kanda see lakmuspaberile.

2. Happe juurdevalamist jätkata seni, kuni portselankausis olev lahus 1—2 juurdelisatud happetilga tõttu lakkab lakmuspaberit siniseks värvimast. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missuguse reaktsioonitüübiga on meil tegemist?

3. Saadud lahus ettevaatlikult kuivaks aurutada ja kergelt läbi kuumutada (seni kui saadud soolal ei tundu mingisugust lõhna).

4. Portselankausi jahtumise järel maitsta saadud soola.

15. töö. Alumiiniumhüdroksüüdi amfoteersus.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

$AlCl_3$, NaOH ja HCl lahused.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaasi valada alumiiniumisoola lahus ja tilkhaaval lisada naatriumhüdroksüüdi lahust, kuni silma järgi on tekkinud suurim kogus alumiiniumhüdroksüüdi sadet. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

2. Saadud alumiiniumhüdroksüüdi sade valada kahte katseklaasi.

3. Ühte katseklaasi lisada alumiiniumhüdroksüüdile soolhapet. Mis toimub sademega? Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugused alumiiniumhüdroksüüdi omadused on sel teel tõestatud, kas happelised või aluselised?

4. Teise katseklaasi, mis sisaldab $Al(OH)_3$ sadet, valada liiaga naatriumhüdroksüüdi. Mis toimub sademega? Kirjutada reaktsiooni võrrand, võttes alumiiniumhüdroksüüdi valemina H_3AlO_3. Missuguste omadustega on antud reaktsioonis alumiiniumhüdroksüüd, kas happeliste või aluselistega? Kuidas nimetatakse soola koostisega Na_3AlO_3?

5. Anda otsus selle kohta, kas tuleb lugeda alumiiniumhüdroksüüdi amfoteerseks ja mispärast.

Seda tööd võib teostada ka ühes katseklaasis sellises järjestuses:

1. Katseklaasi valada veidi alumiiniumkloriidi lahust ja sellele lisada tilkhaaval naatriumhüdroksüüdi kuni maksimaalse sademe tekkimiseni. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

2. Samasse katseklaasi jätkata naatriumhüdroksüüdi juurdevalamist (loksutades) kuni sademe täieliku kadumiseni. Tekkis naatriumaluminaat [Na_3AlO_3 ehk $Al(ONa)_3$]. Kirjutada võrrand. Missuguste omadustega oli selles reaktsioonis alumiiniumhüdroksüüd, kas happeliste või aluselistega?

3. Samasse katseklaasi valada tilkhaaval soolhapet kuni maksimaalse sademekoguse tekkimiseni. Toimub naatriumaluminaadi lagunemine vastavalt järgmisele võrrandile:

$$Na_3AlO_3 + 3HCl = H_3AlO_3\downarrow + 3NaCl$$

ehk

$$Al(ONa)_3 + 3HCl = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Jätkates samasse katseklaasi tilkhaaval soolhappe juurdevalamist, saavutada kogu saadud sademe lahustumine. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Kas alumiiniumhüdroksüüd on seejuures happeliste või aluseliste omadustega?

Märkus. Selle töö jaoks võib võtta mistahes lahustuvat alumiiniumisoola: alumiiniumsulfaati [$Al_2(SO_4)_3$], maarjast [$KAl(SO_4)_2$] jt.

16. töö. Reaktsioonide pöörduvus.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

NaCl, KNO_3, $AgNO_3$, Na_2CO_3 ja HCl lahused.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Valada kahte katseklaasi naatriumkloriidi lahust.

2. Lisada ühte katseklaasi kaaliumnitraati ja teise — hõbenitraati. Mis toimub? Kas sade tekib: a) esimeses või b) teises katseklaasis?

3. Kirjutada reaktsiooni võrrand:

a) naatriumkloriidi mõjustamisel kaaliumnitraadiga;
b) naatriumkloriidi mõjustamisel hõbenitraadiga.

Missugune neist reaktsioonidest on pöördumatu?

4. Kahte puhtasse katseklaasi valada: ühte kaaliumnitraadi lahust ja teise — naatriumkarbonaadi lahust. Mõlemasse katseklaasi lisada soolhapet. Mis toimub kummaski katseklaasis?

5. Kirjutada kaaliumnitraadi ja soolhappe vahelise reaktsiooni võrrand. Naatriumkarbonaadi ja soolhappe vahelise reaktsiooni võrrand on

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Kõrvutada mõlemad võrrandid ja märkida, missugune neist on pöörduv ja missugune pöördumatu.

17. töö. Mõningate lahustumatute soolade ja aluste saamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

NaOH, KOH, NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeCl_3$, HCl, H_2SO_4, $AgNO_3$, Na_2CO_3, $MgSO_4$, $CuSO_4$ lahused.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid.

Töö teostamise kord:

a) Lahustumatute aluste saamine.

Üksikutes katseklaasides teostada vastavate lahuste kokkuvalamise teel alljärgnevad katsed ja selle järel kohe kirjutada iga teostatud reaktsiooni võrrand, alla kriipsutada sade ja nimetada lähteained ning reaktsiooni saadused:

magneesiumsulfaat + naatriumhüdroksüüd = ?
magneesiumsulfaat + kaaliumhüdroksüüd = ?
raud(III)kloriid + kaaliumhüdroksüüd = ?
raud(III)kloriid + naatriumhüdroksüüd = ?
vask(II)sulfaat + naatriumhüdroksüüd = ?

b) Lahustumatute soolade saamine.

Üksikutes katseklaasides teostada vastavate lahuste kokkuvalamise teel alljärgnevad reaktsioonid. Pärast iga katset kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, alla kriipsutada sade ja nimetada reaktsiooni lähteained ja saadused:

hõbenitraat + soolhape = ?
hõbenitraat + naatriumkloriid = ?
hõbenitraat + kaltsiumkloriid = ?
hõbenitraat + raud(III)kloriid = ?
baariumkloriid + väävelhape = ?
baariumkloriid + naatriumsulfaat = ?
naatriumkarbonaat + kaltsiumkloriid = ?
naatriumkarbonaat + hõbekloriid = ?

Märkus. Et hõbenitraat on kallis reaktiiv, siis kasutatakse teda lahjendatud lahustes, kusjuures üksikute katsete jaoks võetakse mitte üle 4—5 tilga reaktiivi. Hõbedat sisaldavaid reaktsiooni jääke ei visata välja, vaid valatakse selleks eriti pandud purki.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada anorgaaniliste ühendite põhiklassid ja tuua näiteid.
2. Missugused keemilised ühendid kuuluvad oksüüdide klassi? Missugustesse rühmadesse jagunevad oksüüdid? Tuua näiteid. Anda nimi järgmistele oksüüdidele: CO_2, SiO_2, As_2O_3, As_2O_5, K_2O, FeO, Fe_2O_3.
3. Kirjutada järgmiste oksüüdide keemilised valemid ja kujutada nende struktuurvalemid:

a) vask(I)oksüüd, vask(II)oksüüd;
b) raud(II)oksüüd, raud(III)oksüüd;
c) elavhõbe(I)oksüüd, elavhõbe(II)oksüüd;
d) lämmastikushappe anhüdriid, lämmastikhappe anhüdriid;
e) ränihappe anhüdriid;
f) väävlishappe anhüdriid, väävelhappe anhüdriid.

4. Missuguste viisidega võib saada hõbeoksüüdi?
5. Kujutada võimalike oksüüdide üldised valemid.
6. Mis on oksüdeerumine ja redutseerumine elektroniteooria seisukohalt?
7. Mis on metallide oksüdeerumise rida ja missuguse tunnusmärgi järgi on selles reas metallid paigutatud?
8. Missugused ained kuuluvad aluste klassi? Tuua näiteid.
9. Missugustesse rühmadesse jaguneb aluste klass? Tuua tähtsamate leeliste valemid.
10. Kirjutada järgmiste aluste keemilised valemid:

a) naatriumhüdroksüüd, kaaliumhüdroksüüd;
b) kaltsiumhüdroksüüd, magneesiumhüdroksüüd;
c) alumiiniumhüdroksüüd, kroomhüdroksüüd;
d) raud(II)hüdroksüüd, raud(III)hüdroksüüd;
e) vask(I)hüdroksüüd, vask(II)hüdroksüüd.

Koostada kõigi nimetatud aluste struktuurvalemid.

11. Kas on võimalik saada raud(II)hüdroksüüdi vee otsesel toimel raud(II)oksüüdisse? Kuidas on võimalik saada nimetatud alust? Kirjutada võrrand.

12. Missuguste viisidega on võimalik saada naatriumhüdroksüüdi?

13. Missugused ained kuuluvad hapete klassi? Tuua näiteid.

14. Nimetada hapete ja aluste üldised omadused.

15. Mis on indikaatorid? Nimetada põhilised indikaatorid ning nende värvused aluselises ja happelises keskkonnas.

16. Kas esineb happeid: a) mis ei sisalda vesinikku; b) mis ei sisalda hapnikku? Tuua näiteid.

17. Kas vesiniku olemasolu liitaine molekulis on küllaldaseks põhjuseks, et ainel oleksid happelised omadused? Missuguste omadustega on happe vesinik?

18. Mispärast ammoniaagi valemis (NH_3) vesiniku märk kirjutatakse viimasel kohal, kuna kloorvesiniku valemis ta on kirjutatud esimesel kohal? Milliseid vesiniku omadusi tahetakse sellega HCl-s rõhutada?

19. Mis on happe aluselisus? Tuua näiteid ühe-, kahe- ja kolmealuseliste hapete kohta.

20. Tuua äädikhappe valem ja nimetada tema aluselisus.

21. Kirjutada struktuurvalem soolhappele, lämmastikushappele, lämmastikhappele, väävlishappele, väävelhappele ja ortofosforhappele (H_3PO_4).

22. Algebralisel teel arvutada happetekitaja valents järgmistes hapetes: $H_4As_2O_7$, $H_2B_4O_7$, $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$.

23. Kirjutada järgmiste hapete anhüdriidide valemid: HNO_2, HNO_3, HPO_3, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, $HClO_4$, H_2SiO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, H_2CO_3, $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$.

24. Kas kõigil hapetel on anhüdriidid? Nimetada, missugustel hapetel ei ole anhüdriide; tuua näiteid.

25. Kas on võimalik saadaränihapet (H_2SiO_3) otseselt vee toimel räni-happe anhüdriidisse (SiO_2)? Kuidas on võimalik saadaränihapet?

26. Arvutada järgmiste happejääkide valents: NO_3, SO_4, HSO_4, CO_3, HCO_3, H_2PO_4, HPO_4, PO_4, $H_2P_2O_7$, HP_2O_7.

27. Arvutada happejääkide valents happetekitaja antud valentsi järgi: $\overset{+3}{B_4O_7}$, $\overset{+5}{H_2Sb_2O_7}$, $\overset{+6}{CrO_4}$, $\overset{+5}{H_2AsO_4}$, $\overset{+6}{S_2O_7}$, $\overset{+7}{MnO_4}$.

28. Kirjutada järgmiste soolade valemid:

a) raud(II)kloriid, raud(III)kloriid, elavhõbe(I)kloriid, elavhõbe(II)kloriid, vask(I)bromiid, vask(II)bromiid.

b) naatriumsulfiid, naatriumsulfit, naatriumsulfaat, kaltsiumbisulfit, magneesiumbisulfit, naatriumvesiniksulfit, kaltsiumvesinikfosfaat, magneesiumdivesinikfosfaat, alumiiniumvesinikfosfaat, raud(II)fosfaat, raud(III)fosfaat, kaaliumnitrit, kaltsiumnitrit.

29. Nimetada järgmised soolad: $NaNO_2$, $NaNO_3$, $CaCl_2$, FeJ_2, FeJ_3, $AlPO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $MgHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, K_2S, K_2SO_3, K_2SO_4, $KHSO_3$, $KHSO_4$, Cu_3PO_4, $Cu_3(PO_4)_2$, CuH_4PO_4, $Cu(H_2PO_4)_2$.

30. Missugustesse rühmadesse jaguneb soolade klass? Tuua näiteid iga soolade rühma kohta.

31. Nimetada soolade saamise põhiviisid. Tuua näiteid.

32. Kirjutada järgmiste reaktsioonide võrrandid ja märkida, missugused neist on pöördumatud:

naatriumkloriid	+	kaaliumnitraat	= ?
naatriumkloriid	+	seatinanitraat	= ?
naatriumkloriid	+	kaaliumsulfaat	= ?
baariumkloriid	+	kaaliumsulfaat	= ?
hõbenitraat	+	kaltsiumkloriid	= ?
hõbenitraat	+	soolhape	= ?
baariumkloriid	+	naatriumkarbonaat	= ?
naatriumkarbonaat	+	soolhape	= ?

Nimetada reaktsiooni saadusi.

33. Mis on amfoteersus? Missuguste reaktsioonidega tõestatakse alumiiniumoksüüdi amfoteersust?

34. Kuidas mõjub mangaani oksüdeerumise aste saadava oksüüdi iseloomule? Eelnevalt kirjutada mangaani kõikide oksüüdide valemid.

35. Joonestada hapnikühendite klasside sideme skeem.

36. Mis on peroksüüdid? Tuua peroksüüdide näiteid. Milles seisab peroksüüdide iseärasus seoses nende struktuuriga?

37. Missugune side on metallide peroksüüdide ja vesinikperoksüüdi vahel? Tuua näiteid.

X peatükk.

Lahused (II osa).

§ 1. **Keemiline ekvivalent.** Alumiiniumi aatomkaal on 27. See element on kolmevalentne. Järelikult iga valentsiühiku kohta tuleb 27 : 3 = 9 h.-ü. Analoogiliselt tuleb iga hapniku valentsiühiku kohta 8 h.-ü., süsiniku iga valentsiühiku kohta 3 h.-ü. jne.

Hapnikühikute arvu, mis tuleb antud elemendi valentsiühiku kohta, nimetatakse selle elemendi ekvivalendiks ehk ekvivalentkaaluks.

Muutliku valentsiga elementidel on vastavalt mitu ekvivalenti. Näiteks Fe^{++} ekvivalent on 56 : 2 = 28 h.-ü., kuna Fe^{+++} ekvivalent on 56 : 3 = 18,67 h.-ü.

Ekvivalendi mõistet laiendatakse ka aatomite rühmadele ja radikaalidele. Näiteks väävelhappe radikaal SO_4^{--} kaalub 96 h.-ü. Selle radikaali ekvivalent on 96 : 2 = 48 h.-ü.

Liitainete molekulide tekkimisel tuleb positiivse valentsiga elemendi või radikaali ühe ekvivalendi kohta üks ekvivalent negatiivse valentsiga elementi või radikaali. Näiteks on Al^{+++} ekvivalent, nagu eespool arvutatud, 9.-ü., SO_4^{--} ekvivalent aga 48 h.-ü. Alumiiniumsulfaadi $[Al_2(SO_4)_3]$ molekulis tuleb 9 h.-ü. alumiiniumi kohta 48 h.-ü. sulfaatradikaali.

Ekvivalendi mõiste ei ole kehtiv ainult üksikute elementide ja radikaalide kohta, vaid teda laiendatakse ka keemilistele ühenditele, kuigi nende molekulide summaarne valents on null.

Keemilise ühendi ekvivalendi all mõistetakse ühendi molekulide positiivse ja negatiivse valentsiga osade ekvivalentide summat, olenemata sellest, kas need osad on üksikute elementide ioonid või terved radikaalid.

Järgnevalt toome mõningate keemiliste ühendite ekvivalentide arvutuse näiteid.

1. Naatriumkloriidi (NaCl) ekvivalentkaal: naatriumi ekvivalent on 23 h.-ü., kloori ekvivalent — 35,5 h.-ü. NaCl ekvivalent on 23 + 35,5 = 58,5 h.-ü. Niisama suur on ka naatriumkloriidi molekulkaal. Nii on ühevalentsetest ioonidest (HCl, KJ, $NaNO_3$) koosnevate ühendite ekvivalentkaal võrdne nende ühendite molekulkaaluga.

2. Alumiiniumsulfaadi $[Al_2(SO_4)_3]$ ekvivalent:

$$\frac{2Al^{+++}}{6} + \frac{3SO_4^{--}}{6} = \frac{Al_2(SO_4)_3}{6}$$

$$\frac{54}{6} + \frac{288}{6} = \frac{342}{6} = 57 \text{ h.-ü.}$$

Nendest näidetest nähtub, et ühendi ekvivalendi arvutamiseks tuleb tema molekulkaal jagada selle aine molekuli positiivse või negatiivse osa summaarse valentsiga (mõlemad valentsiühikute summad on omavahel arvuliselt võrdsed).

Analoogia põhjal gramm-molekuliga kasutatakse gramm-ekvivalenti.

Gramm-ekvivalendiks nimetatakse elemendi, radikaali või ühendi hulka grammides, mis on arvuliselt võrdne tema ekvivalentkaaluga.

Näiteks on kaaliumhüdroksüüdi (KOH) ekvivalent 56 h.-ü., tema gramm-ekvivalent kaalub 56 g; H_2SO_4 gramm-ekvivalent on 49 g, jne.

§ 2. Laboratoorsete lahuste erikontsentratsioonid. Eespool tõime lahuste kontsentratsioonide väljendamise viisid, mida sagedamini kasutatakse tööstuslikes tingimustes. Laboratooriumides kasutatakse erikontsentratsiooniga lahuseid, mis põhinevad keemilistel kaaluühikutel: gramm-molekulil (g-molil) ja gramm-ekvivalendil. Vastavalt sellele tuntakse molaarseid ja nn. normaalseid lahuseid.

Molaarseks nimetatakse sellist lahust, mis sisaldab ühe g-moli lahustatud ainet ühe liitri lahuse kohta.

Näiteks üks liiter kaaliumhüdroksüüdi molaarset lahust sisaldab ühe g-moli, s. t. 56 g KOH; üks liiter väävelhappe molaarset lahust sisaldab ühe g-moli, s. t. 98 g H_2SO_4, jne. Kasutatakse ka detsi-, senti- ja millimolaarseid lahuseid, mis sisaldavad vastavalt 0,1, 0,01 ja 0,001 g-moli lahustatud ainet. Valmistatakse ka kahe-, poole- jne. molaarseid lahuseid. Lahustatud aine sisaldus neis on selge juba nimetustest.

Molaarseid lahuseid tähistatakse tähega *m*. Näiteks 0,1 *m* H_2SO_4 tähendab detsimolaarset väävelhappe lahust.

Kõikide ainete gramm-molekulid (g-molid) sisaldavad võrdse arvu ($6 \cdot 10^{23}$) molekule. Mitmesuguste ainete molaarsete lahuste samades ruumalades sisaldub võrdne arv lahustatud aine molekule. Näiteks sisaldab 1 liiter naatriumhüdroksüüdi (NaOH) molaarset lahust niisama palju lahustatud aine molekule, nagu neid on 1 liitris fosforhappe (H_3PO_4) molaarses lahuses või 1 liitris alumiiniumsulfaadi [$Al_2(SO_4)_3$] molaarses lahuses, jne.

Lahuseid, milles on võrdsetes ruumalades võrdne arv lahustunud aine molekule, nimetatakse ekvimolekulaarseiks.

Suurima tähtsusega on laboratooriumides nn. normaalsed lahused.

Normaalseks nimetatakse lahust, mis sisaldab ühe gramm-ekvivalendi lahustunud ainet ühe liitri kohta.

Näiteks 1 liiter väävelhappe normaalset lahust sisaldab ühe gramm-ekvivalendi, s. o. 49 g H_2SO_4; 1 liiter kaaliumhüdroksüüdi normaalset lahust sisaldab ühe gramm-ekvivalendi, s. o. 56 g KOH, jne.

Normaalseid lahuseid tähistatakse tähega *n*. Näiteks:

1 *n* KNO_3 on kaaliumnitraadi normaalne lahus;
6 *n* H_2SO_4 — väävelhappe kuuenormaalne lahus;
0,1 *n* HCl — detsinormaalne soolhappe lahus;
0,001 *n* H_3PO_4 — fosforhappe millinormaalne lahus.

Normaalsete lahuste võrdsetes ruumalades sisaldub võrdne arv lahustunud gramm-ekvivalente. Näiteks sisaldub ühes cm^3-s normaalses soolhappe lahuses 0,001 gramm-ekvivalenti HCl. Niisama palju gramm-ekvivalente sisaldab ka mistahes teise aine normaallahuse 1 cm^3. Selliseid lahuseid on hõlpus kasutada. Näiteks selleks, et teostuks täielikult reaktsioon

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl,$$

tuleb molaarsete lahuste kasutamisel võtta ühe ruumala $FeCl_3$ kohta kolm ruumala leelist, normaalsete lahuste kasutamisel aga alati v õ r d s e d r u u m a l a d reageerivaid lahuseid.

§ 3. Tiiter. Tiitritud lahused. Lahustatud aine grammide arvu lahuse ühes cm^3-s nimetatakse selle lahuse t i i t r i k s. Tiitrit tähistatakse tähega *T*. Näiteks

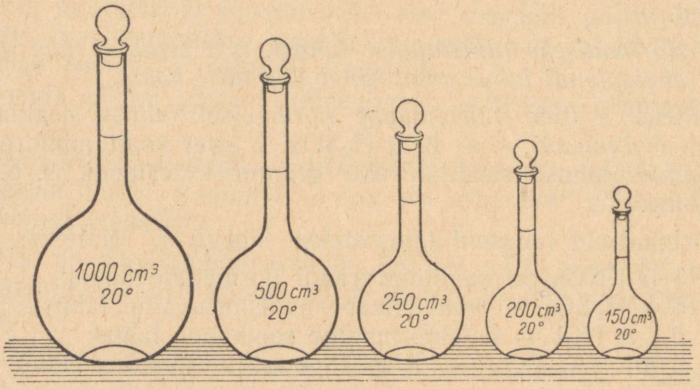
$$T_{HNO_3} = 0{,}025 \text{ g/cm}^3$$

tähendab, et lämmastikhappe antud lahuse tiiter on 0,025 g/cm³. Teiste sõnadega, selle lahuse iga cm³ sisaldab 0,025 g HNO_3.

Lahuseid, mille tiiter on teada, nimetatakse t i i t r i t u d lahusteks. Tähtsamateks tiitritud lahusteks on molaarsed ja normaalsed lahused.

Näitena arvutame väävelhappe 0,1 *n* lahuse tiitri. Sellise lahuse 1 liiter sisaldab 0,1 gramm-ekvivalendi väävelhapet, s. t. 4,9 g (H_2SO_4 g-mol kaalub 98 g; gramm-ekvivalent H_2SO_4 kaalub 49 g; 0,1 gramm-ekvivalenti on 4,9 g H_2SO_4). Siit on otsitav tiiter 4,9 g : 1000 cm³ = 0,0049 g/cm³.

Tiitritud lahuste valmistamisel kasutatakse erilisi (mõõt-) kolbe. Mõõtkolb (joon. 47) on varustatud pika kitsa kaelaga, millele on



Joon. 47. Mõõtkolvid.

kantud kriips. Kolvi mahutavus kuni selle kriipsuni on märgitud igale kolvile. Seoses sellega, et temperatuuri muutumisel muutub ka kolvi mahutavus, samuti ka vedeliku ruumala, tuleb mõõtkolb täita sellel temperatuuril, mille juures kolvi mahutavus on arvutatud ja mis on märgitud ka kolvile (tavaliselt 20° C).

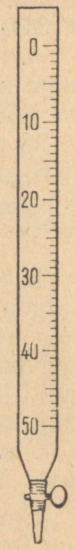
§ 4. Tiitrimine. Neutraliseerimisreaktsiooni kasutatakse praktikas happe- või leelisehulga määramiseks analüüsitavas lahuses. Selleks kasutatakse hapete (leelise määramisel) või leeliste (hapete määramisel) tiitritud lahuseid. Sellist määramist nimetatakse t i i t r i m i s e k s.

Vaatleme näitena väävelhappe hulga määramist tiitrimise teel leelisega. Pikka silindrilisse torusse, millele on peale kantud kümnendiku kuupsentimeetri jaotused (b ü r e t t — joon. 48), vala-

takse tiitritud leeliselahust, näiteks 1,0 *n* NaOH. Koonilisse kolbi valatakse kindel ruumala (näiteks 10 cm³) uuritava happe lahust. Kolbi lisatakse 2—3 tilka indikaatorit (tavaliselt fenoolftaleiini). Pärast seda lastakse büretist vähehaaval leelist tilkuda, kogu aeg kolvi sisu loksutades. Kolvis toimub neutraliseerimisreaktsioon:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Seni kui kolvis ei ole kogu hape leelise poolt neutraliseeritud, on kolvis oleval vedelikul happeline iseloom ja ta jääb värvusetuks (fenoolftaleiini lahus on happelises keskkonnas värvuseta). Sel momendil aga, kui võetud proovis kogu väävelhape on neutraliseeritud, värvib fenoolftaleiin ühe büretist juurdelastud leelisetilga mõjul kolvis sisalduva vedeliku roosaks, mis ongi tiitrimise lõpetamise signaaliks.



Joon. 48. Bürett.

Selle järel loetakse büretil olevate jaotuste järgi leelise ruumala, mis kulus happe neutraliseerimiseks. Oletame, et on kulutatud 40 cm³ leelist. Uuritava happe lahuse kontsentratsiooni arvutus teostatakse järgmise skeemi kohaselt:

1. Väävelhappe neutraliseerimiseks kulunud naatriumhüdroksüüdi arvutamine.

0,1 *n* naatriumhüdroksüüdi lahus sisaldab 1 liitris, s. o. 1000 cm³-s 0,1 gramm-ekvivalenti (s. t. 4 g) NaOH. Järelikult on selle lahuse tiiter 0,004 g/cm³. Teiste sõnadega, iga cm³ leelise lahust sisaldab 0,004 g lahustatud NaOH. Tiitrimisel kulutati 40 cm³ leelise lahust. Järelikult kulus väävelhappe neutraliseerimiseks $0{,}004 \text{ g} \cdot 40 = 0{,}16$ g NaOH.

2. Proovis sisaldunud väävelhappe kaalu arvutamine.

Happe neutraliseerimiseks on kulutatud 0,16 g NaOH. Selle leelisehulgaga neutraliseeritud väävelhappe hulk on:

$$\underset{80\text{ g}}{2NaOH} + \underset{98\text{ g}}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{l} 80 \text{ g} - 98 \text{ g} \\ 0{,}16 \text{ g} - x \end{array} \quad \Big| \quad x = \frac{0{,}16 \cdot 98}{80} = 0{,}196 \text{ g } H_2SO_4$$

Järelikult on võetud väävelhappelahuse proovis 0,196 g puhast H_2SO_4.

3. Uuritava happe lahuse kontsentratsiooni arvutamine.

Võetud happe ruumala oli 10 cm^3. Selles ruumalas sisaldus 0,196 g H_2SO_4, mis annab 1 liitri lahuse kohta 19,6 g H_2SO_4. 19,6 g H_2SO_4 moodustavad 0,4 gramm-ekvivalenti väävelhapet. Nii osutus uuritava happe lahus 0,4-normaalseks. Selle lahuse tiiter on 0,0196 g/cm^3 (19,6 : 1000).

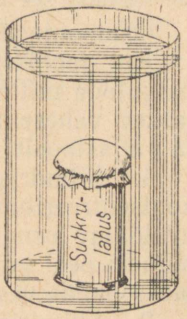
§ 5. Osmoos. Osmootne rõhk. Kui kõrge silindri põhjale valada kontsentreeritud lahuse kiht, näiteks suhkru lahust vees, ja selle peale puhast vett, siis suhkruosakesed, liikudes kaootiliselt, levivad aegamööda kogu vedelikumassis. Samal ajal vee molekulid tungivad järk-järgult suhkrulahusesse. Protsess toimub seni, kuni lahustatud aine on jagunenud ühtlaselt kogu vedelikumassis, s. t. kuni vedeliku kontsentratsioon on muutunud kogu tema ulatuses ühesuguseks. Seda nähtust nimetatakse difusiooniks.

Einsteini ja Smoluhhovski uuringute järgi oleneb difusiooni kiirus temperatuurist, mille juures protsess toimub, lahustatud aine molekulide suurusest ja vedeliku viskoossusest. Mida kõrgem on temperatuur, seda intensiivsem on molekulide liikumine ja loomulikult ka seda kiirem on difusioon. Mida suuremad on difundeeruva (lahustunud) aine molekulid, seda suuremat vastupanu avaldab neile lahusti ja seda aeglasemalt toimub difusioon. Ained, mille molekulidel on suhteliselt väikesemõõtelised molekulid, difundeeruvad kiiremini. Näiteks difundeerub väävelhape Grahami uuringute järgi umbes 50 korda kiiremini kui valgud, millel on võrdlemisi suured molekulid. Viimaks, mida suurem on keskkonna viskoossus, seda aeglasemalt toimub difusioon. On selge, et üks ja sama lahustatud aine difundeerub vees kiiremini kui näiteks glütseriinis (vedelikus, millel on suur viskoossus).

Lahustatud aine molekulide tung, ühtlaselt jaguneda kogu lahusti poolt täidetud ruumis, meenutab gaasi tungi levida kogu selle anuma ruumalas, milles ta asub. Nii ühel kui teisel juhul seisab põhjus osakeste korratus liikumises kõikides suundades, kusjuures suurema kontsentratsiooniga kohtadest liigub väiksema kontsentratsiooniga kohtade poole suurem arv molekule kui vastupidi.

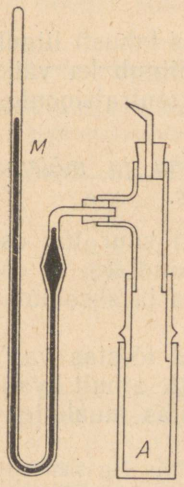
Gaasi molekulide löögid vastu anuma seinu põhjustavad, nagu me teame, selle rõhu, mida gaas avaldab. Samuti võivad ka lahustunud aine liikuvad molekulid teatud rõhku avaldada. Selleks aga,

et seda rõhku avastada ja mõõta, tuleb kasutada erilisi vaheseinu, mis laseksid lahusti osakesi vabalt läbi ja takistaksid lahustatud aine osakeste läbiminekut. Sellised vaheseinad kannavad *poolläbilaskvate* vaheseinte nimetust. Nad on looduses üsna levinud. Põie, soolte, taimede pinna kiled jt. on suuremal või väiksemal määral poolläbilaskvad. Poolläbilaskvaid kilesid saab valmistada ka kunstlikult. Poolläbilaskvate kiledena on kasutatavad näiteks kolloodiumkiled.



Joon. 49. Suhkru osmootne rõhk.

Lahustatud aine molekulide poolt avaldatavat rõhku võib täheldada järgmises katses (joon. 49). Madal klaassilinder täidetakse kontsentreeritud suhkrulahusega ja kaetakse pealt loomapõiega (või pärgamentpaberiga) ning asetatakse suurde nõusse puhtasse vette. Otsekohe algab difusioon. See protsess kulgeb kirjeldatava katse tingimustes ühes suunas: sel ajal kui vee molekulid saavad vabalt tungida silindri sisemusse, takistab poolläbilaskev kile suhkru molekule sealt välja pääsemast. Sellist lahusti ühekülgset difusiooni läbi poolläbilaskva kile nimetatakse *osmoosiks*. Suhkru molekulid, püüdes levida kogu lahuses ja sattudes takistusele poolläbilaskva vaheseina näol, avaldavad sellele vaheseinale teatud rõhku. Seda rõhku nimetatakse *osmootseks* rõhuks. Osmootse rõhu mõjul paisutatakse suhkrulahusega silindrit kattev põis märgatavalt punni.



Joon. 50. Pfefferi osmomeeter.

Esimesena täheldas osmoosi Nolle (1748. a.). Kunstlikke poolläbilaskvaid kilesid hakkas esimesena kasutama Traube (1867. a.). Osmoosinähtuste üksikasjalisema uurimise teostas esimesena botaanik Pfeffer (1877. a.).

Osmootset rõhku saab mõõta. Selleks kasutatavat mõõteriista nimetatakse *osmomeetriks*.

Osmomeetri valmistamiseks kasutas Pfeffer poorset portselansilindrit. Ta täitis selle vasksulfaadi lahusega ja asetas selle kaaliumheksatsüaanferraadi(II) $[K_4Fe(CN)_6]$ lahusesse. Silindri seintes toimub reaktsioon:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6\downarrow + 2K_2SO_4$$

Selle tulemusena tekib portselansilindri pooridesse hulk vaskheksatsüaanferraadi(II) kilekesi. Selle tulemusena muutuvad silindri seinad poolläbilaskvaks. Sel teel valmistas Pfeffer osmootiliste mõõtmiste jaoks kindla nõu (Pfefferi rakk). Nõu ühendatakse manomeetriga (joon. 50), mis võimaldab teostada osmootse rõhu mõõtmisi. Pfeffer täitis nõu kontsentreeritud suhkrulahusega ja asetas ta puhta veega täidetud suurde nõusse. Vesi difundeerub rakusse *A*, tekitades selles ülerõhu, mida saab manomeetri abil mõõta. Mõne nädala jooksul saavutas see rõhk maksimumi.

Osmootne rõhk võib tõusta kümnete ja sadade atmosfääride[1].

Kui joonisel 49 kujutatud klaassilinder koos suhkrulahusega paigutada mitte puhtasse vette, vaid suhkrulahusesse, siis poolläbilaskev vahesein on osmootse rõhu all kahelt poolt: silindri seest ja väljastpoolt. Seejuures on võimalikud kolm juhtu:

1. Silindris olev suhkrulahus on suures nõus olevast lahusest kontsentreeritum. Sel juhul on silindris asuva suhkrulahuse poolt avaldatav osmootne rõhk suurem kui välises nõus ja kile tõuseb silindri peal punni (kuigi vähem kui sel juhul, kui välises silindris oleks puhas vesi).

2. Silindris asuv suhkrulahus on väiksema kontsentratsiooniga kui välises nõus asuv lahus. Sel juhul kile surutakse silindri sisse.

3. Suhkrulahused silindris ja nõus on sama kontsentratsiooniga. Mõlemalt poolt kilet mõjuvad osmootsed rõhud on võrdsed. Selliseid lahuseid nimetatakse i s o o s m o o t s e t e k s ehk i s o t o o n i l i s t e k s.

Puhta lahusti osmootne rõhk on võrdne nulliga.

Osmoosinähtuste ligem uurimine näitab, et puhas lahusti liigub (difundeerub) läbi vaheseina lahusesse. Lahusti liigub ka väiksema kontsentratsiooniga lahusest suurema kontsentratsiooniga lahusesse. Niisiis,

lahusti liigub (difundeerub) osmootse rõhu ja mõlema lahuse kontsentratsiooni tasandumise suunas.

§ 6. Van't Hoff'i seadus. Pfefferi poolt teostati suur töö osmootse rõhu uurimise alal. Tema poolt määrati kindlaks, et osmootne rõhk on võrdeline lahuse kontsentratsiooniga ja absoluutse temperatuuriga.

Kasutades Pfefferi poolt saadud katseandmeid tõestas van't Hoff, et gaaside ja lahustunud ainete vahel pole mitte ainult kvalitatiivne, vaid ka kvantitatiivne sarnasus. Ta tõestas muuhulgas

[1] Nii on 6%-lise suhkrulahuse osmootne rõhk umbes 300 cm Hg sammast, merevee osmootne rõhk — umbes 28 at, soolajärvede vee osmootne rõhk tõuseb kuni 200 at-ni ja üle selle.

ka gaaside põhilisi seadusi ühendava Clapeyroni seaduse kasutatavuse lahjendatud lahuste juures. Kui gaasi rõhk (p) asendada osmootse rõhuga (π), siis on Clapeyroni seaduse kuju järgmine:

$$\pi V = nRT, \qquad (1)$$

kus π on osmootne rõhk, V — lahuse ruumala, n — lahustatud mitte-elektrolüüdi g-molide arv [1], R — gaasikonstant, T — absoluutne temperatuur. Konstandil R, nagu määras kindlaks van't Hoff, on seejuures sama väärtus nagu gaaside puhul, s. t.

$$R = 0{,}082 \frac{\text{at} \cdot \text{l}}{^\circ\text{C}} \text{ või } 62{,}3 \frac{\text{mm Hg} \cdot \text{l}}{^\circ\text{C}}.$$

Viies V võrrandi (1) parempoolsesse ossa, saame

$$\pi = \frac{n}{V} RT, \qquad (2)$$

kus $\frac{n}{V}$ on lahuse kontsentratsioon g-molides liitri kohta. Märgime teda tähega c (s. t. $c = \frac{n}{V}$). Viies selle suuruse valemisse (2), saame Clapeyroni võrrandi mitte-elektrolüütide lahjendatud lahuste jaoks (van't Hoff'i valem):

$$\pi = cRT. \qquad (3)$$

Van't Hoff'i tuletusi on palju kordi katseliselt kontrollitud. Näitena toome Morse'i andmed suhkrulahuste kohta (20° C juures).

Suhkrulahuse molaarne kontsentratsioon	Leitud osmootne rõhk (at)	Gaasi poolt avaldatav rõhk sama molaarse kontsentratsiooni ja temperatuuri juures (at)
0,05	1,26	1,21
0,10	2,44	2,40
0,50	12,10	12,10
0,80	19,43	19,30
1,00	24,46	24,33

[1] Käesolevas paragrahvis on seaduspärasused tuletatud mitte-elektrolüütide lahjendatud vesilahuste jaoks, nagu suhkur ($C_{12}H_{22}O_{11}$), glükoos ($C_6H_{12}O_6$), glütseriin [$C_3H_5(OH)_3$], etüülalkohol (C_2H_5OH), atsetoon [$(CH_3)_2CO$], kusiaine [$CO(NH_2)_2$] jt. Need seaduspärasused on maksvad ka mittevesilahuste kohta, kui lahustitena esinevad etüülalkohol, bensool, eeter, kloroform ja teised sellised vedelikud.

Rea katseandmete põhjal tuletatud van't Hoff'i seadus:

lahustunud aine poolt poolläbilaskvale vaheseinale avaldatav rõhk võrdub selle gaasilise rõhuga, mis oleks täheldatav, kui lahustatud aine gaasilisel kujul samal temperatuuril omaks sama ruumala kui lahus.

Järelikult on aine olek lahuses analoogiline gaasilisele.

Tuleb siiski silmas pidada, et van't Hoff'i seadus on õige ainult lahjendatud lahuste kohta. Kui võtta kontsentreeritud lahused, siis oleksid täheldatavad hälbed, ja seda suuremad, mida kontsentreeritumad on lahused. Näiteks 2,2-molaarse suhkrulahuse osmootne surve oleks arvutatuna 49,28 at, katseliselt aga on leitud 133,74 at. On aga teada, et ka gaaside seadused on õiged ainult nende nõrkade kontsentratsioonide juures. Gaasi kontsentratsiooni tõusuga võib täheldada suuremaid või väiksemaid hälbeid Boyle-Mariotte'i ja teistest seadustest. Järelikult ei ole gaaside ja lahustunud ainete vaheline analoogia nimetatud olukorra tõttu põhimõtteliselt rikutud.

Edasi tuleb silmas pidada, et lahusti ei ole ainult indiferentne keskkond, kus nagu gaasi näol on jaotatud lahustatud aine: lahusti ja lahustatud aine molekulide vahel toimub teatud vastastikune mõjustamine, mis paljudel juhtudel võib viia järsule kõrvalekaldumisele van't Hoff'i seadusest (vt. edasises — elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria).

Van't Hoff'i võrrandi järgi saab teostada rida arvutusi, mis on seotud osmootse rõhuga. Ülesannete lahendamisel on tarvis arvestada, et kui lahuse kontsentratsioon on väljendatud g-molides liitri kohta ja osmootne rõhk atmosfäärides, siis $R = 0{,}082$; kui aga lahuse kontsentratsioon on väljendatud g-molides liitri kohta ja osmootne rõhk mm Hg sammast, siis $R = 62{,}3$.

1. ülesanne. 100 cm³ lahust sisaldab 1,8 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$). Kui suur on sellise lahuse osmootne rõhk temperatuuril 17° C?

Lahendus. Glükoosi molekulkaal on 180; 1,8 g glükoosi on 0,1 g-moli; lahuse ruumala $V = 100$ cm³ $= 0{,}1$ liitrit. Lahuse kontsentratsioon $c = \frac{0{,}01}{0\,1} =$ $= 0{,}1$ g-moli/l; $T = 273 + t = 273 + 17 = 290°$. Osmootse rõhu arvutame atmosfäärides, selle tõttu võtame $R = 0{,}082$.

Asetades need suurused van't Hoff'i valemisse (3), saame:

$$\pi = 0{,}1 \cdot 0{,}082 \cdot 290 = 2{,}4 \text{ at.}$$

Seda ülesannet saab lahendada ka otseselt valemi (4) abil.

2. ülesanne. 300 cm³ lahust sisaldab 0,31 g tundmatut mitte-elektrolüüti. Lahuse osmootne rõhk temperatuuril 27° C on 312 mm Hg sammast. Leida lahustatud aine molekulkaal.

Lahendus. Tähistame otsitava molekulkaalu tähega M. Valemis (1) on n kaudu tähistatud lahustunud aine g-molide arv, s. t. $n = \frac{m}{M}$, kus m on võetud ainehulga kaal (antud juhul $m = 0{,}31$ g).

Lahuse kontsentratsioon $c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$. Asetades viimase avaldise van't Hoff'i valemisse, saame

$$\pi = \frac{m}{MV} \cdot RT, \tag{4}$$

kust saame

$$M = \frac{mRT}{\pi \cdot V}. \tag{5}$$

Ülesande tingimuste kohaselt on: $m = 0{,}31$; $R = 62{,}3$; $T = 273 + t = 273 + 27 = 300$; $V = 300$ cm$^3 = 0{,}3$ liitrit; $\pi = 312$ mm. Asetades need väärtused valemisse (5) saame

$$M = \frac{0{,}31 \cdot 62{,}3 \cdot 300}{312 \cdot 0{,}3} \approx 62.$$

Võrrandit (5) võib kasutada mitte-elektrolüütide molekulkaalu määramiseks katselisel teel.

§ 7. Difusiooni- ja osmoosinähtuste tähtsus. Difusiooni- ja osmoosinähtused etendavad väga suurt osa loomade ja taimede elus. Neid nähtusi kasutatakse väga sageli ka tehnikas.

Need nähtused on aluseks taimede toitumisele juurega.

Toitainete imendumine loomadel on samuti seotud difusiooninähtustega: söödud toit difundeerub seedeprotsessi toimel vedelaks muudetuna läbi soolte seinte ja omandatakse keha poolt. Kergesti lahustuvad ained, nagu suhkur, omandatakse keha poolt kergesti ja kiiresti. Lahustumatud ja selle tõttu difusiooniks mittevõimelised ained ei ole otseselt omandatavad.

Difusioonil on määratu tähtsus ka loomade ja taimede hingamisprotsessis.

Difusiooninähtusi kasutatakse laialdaselt tehnikas. Näiteks suhkru väljavõtmiseks suhkrupeedist lõigatakse viimane peeneks ja asetatakse erilistesse metallnõudesse (difuusorid), millest lastakse läbi tulise vee vool. Peedis olev suhkur difundeerub seejuures läbivoolavasse vette. Saadud suhkrulahusest eraldatakse kristalne suhkur.

Osmootne rõhk loob rakkudes taimsete kudede pingutatud seisundi. Selle rakusisese rõhu tõttu omandavad taimede rohtsed organid püsivuse ja elastsuse. Kuivadel perioodidel on taime poolt äraantava vee hulk saadavast veehulgast suurem ja selle tõttu osmootne rõhk rakkudes langeb ning taim närbub. Kui närbunud taim saab uuesti vajalikul hulgal vett, siis osmootne rõhk rakkudes tõuseb uuesti ja taim saab tagasi oma värskuse.

Inimese vere osmootne rõhk on 7,7 kuni 8,1 at. Umbes 60% sellest rõhust on normaalselt tingitud naatriumkloriidist. Tunduvate verekaotuste puhul (näiteks raskete haavade korral) viiakse organismi nn. füsioloogilist keedusoolalahust. Selleks et see lahus ei põhjustaks rakkude paisumist või vastupidi — verega kokkupuutuvate organite rakkude kokkusurumist, on vajalik, et vereringesse viidava keedusoolalahuse osmootne rõhk oleks samuti umbes 8 at. Sellele rõhule vastab 1%-line keedusoolalahus (füsioloogiline lahus).

§ 8. Raoult'i seadused. Vedelike aurumine toimub igasugustel temperatuuridel. Vedeliku peal asuval aurul on teatud rõhk. Kui aur küllastab ruumi, siis on tema rõhk antud temperatuuril täiesti kindel suurus. Temperatuuri tõusuga suureneb ka aururõhk.

Mingisuguse aine lahustamine vedelikus raskendab alati suuremal või väiksemal määral lahusti aurumist, mis on tingitud lahustunud aine ja lahusti molekulide vastastikusest toimest. Aururõhk lahuse peal on alati väiksem kui puhta lahusti peal (samal temperatuuril). Rõhu vähenemine (depressioon) on seda suurem, mida suurem on lahuse kontsentratsioon. Toome andmed väävelhappe mitmesuguse kontsentratsiooniga lahuste kohta (0° C juures).

H_2SO_4 hulk (g) 100 g vees	Küllastatud veeauru rõhk happe lahuse peal (mm)	Veeauru rõhk puhta vee peal (mm)	Aururõhu vähenemine võrreldes puhta veega (depressioon) (mm)
0 (puhas vesi)	4,579	4,579	—
10	4,396	4,579	0,183
20	4,149	4,579	0 430
30	3,850	4,579	0 729
40	3,503	4,579	1,076
50	3,119	4,579	1,460
60	2,713	4,579	1,866
70	2,325	4,579	2,254

Raoult määras kindlaks, et aururõhu vähenemine lahuse peal ei olene lahustatud mitte-elektrolüüdi iseloomust, vaid lahustatud aine ja lahusti osakeste hulga suhtest. Raoult'i valem on

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}, \qquad (1)$$

kus p_0 on puhta lahusti aururõhk, p — aururõhk antud kontsentratsiooniga lahuse peal, n — lahustunud aine g-molide arv, N — lahusti g-molide arv. Suurus $\frac{p_0 - p}{p_0}$ on lahusti aururõhu suhteline alanemine. Murdu $\frac{n}{N+n}$ nimetatakse lahustatud aine molaarseks osaks. Kasutades neid nimetusi võime Raoult'i valemi (1) sõnastada järgmiselt:

lahusti aururõhu suhteline alanemine võrdub lahustatud aine molaarse osaga.

Vedelik keeb sellel temperatuuril, kus tema aururõhk võrdub atmosfäärse rõhuga. Näiteks veel on aururõhk võrdne atmosfäärsega 100° C juures (normaalse atmosfäärse rõhu puhul). Aururõhk lahuse peal, mis näiteks koosneb 1000 g veest ja 34,2 g suhkrust, on 100° C juures atmosfäärsest rõhust väiksem ja nimetatud lahus 100° C juures ei kee. Et viia seda lahust keemiseni, on teda tarvis soojendada kõrgema temperatuurini kui puhast vett[1]. Katse näitab, et antud kontsentratsiooniga suhkru vesilahus hakkab keema 100,052° C juures. Antud juhul on keemistemperatuuri tõus 0,052° C (100,052 — 100). Keemistemperatuuri tõusu tähistatakse Δt. Ta võrdub lahuse ja puhta lahusti keemistemperatuuri vahega.

$$\Delta t = t_1 - t_0. \qquad (2)$$

Aururõhu vähenemine lahuse peal põhjustab lahuste külmumist madalamal temperatuuril kui puhta lahuse külmumistemperatuur.

Lahuse külmumistemperatuuri alanemine võrdub puhta lahusti külmumistemperatuuri t_0 ja lahuse külmumistemperatuuri t_1 vahega:

$$\Delta t = t_0 - t_1.$$

Näiteks 34,2 g suhkru lahus 1000 g vees külmub temperatuuril —0,186° C. Külmumistemperatuuri alanemine on 0,186° C.

Uurides põhjusi, mille tõttu lahuste keemis- ja külmumistemperatuurid erinevad lahusti vastavatest temperatuuridest, määras Raoult kindlaks (1886. a.) järgmised seadused:

1. *Antud lahustil ja lahustunud ainel on lahuse keemistemperatuuri kõrgenemine ja külmumistemperatuuri alanemine võrdeline lahuse kontsentratsiooniga.*
2. *Antud lahustil ei olene lahuse keemistemperatuuri kõrgenemine ja külmumistemperatuuri alanemine lahustatud aine iseloomust, vaid selle aine osakeste ja lahusti osakeste hulga suhtest.*

Näide esimese seaduse illustreerimiseks: 50 g suhkru lahus 1000 g vees külmub —0,27° C juures, 100 g suhkru lahus samas veehulgas aga —0,54° C juures. Nii vastab kontsentratsiooni suurenemisele külmumistemperatuuri alanemine.

---

[1] See pole kehtiv lahuste suhtes, mis sisaldavad lenduvaid aineid. Nii keeb piirituse lahus vees madalamal temperatuuril kui vesi. Selliste ainete lahused keevad kõrgemal temperatuuril ainult siis, kui lahustatud aine keemistemperatuur on vähemalt 150° lahusti keemistemperatuurist kõrgem.

Näide teise seaduse illustreerimiseks: valmistame kolm lahust: 1) 0,5 g-moli suhkrut, 2) 0,5 g-moli glükoosi ja 3) 0,5 g-moli glütseriini samas veehulgas. Neis lahustes on lahustatud aine ja lahusti osakeste hulga suhe ühesugune.

Nagu näitab katse, on nende lahuste külmumistemperatuuride alanemine ja keemistemperatuuride tõus ühesugune.

Raoult'i seadused, nagu ka van't Hoff'i osmootse rõhu seadused on kehtivad ainult lahjendatud (nõrkade) lahuste suhtes.

§ 9. Krüoskoopiline konstant. Selleks et saada võrreldavaid andmeid keemistemperatuuride tõusu ja külmumistemperatuuride alanemise kohta, arvutatakse lahuste kontsentratsioonid ümber 1000 g lahusti kohta ja lahustatud aine hulka väljendatakse g-molides. Oletame, et 1000 g lahusti kohta c grammi mitte-elektrolüüti sisaldav lahus külmub Δt võrra lahustist madalamal. Nende andmete abil on võimalik arvutada seda temperatuuri alanemist, mis oleks täheldatav lahuste juures, mis sisaldaksid ühe g-moli mitte-elektrolüüti samas hulgas lahustis [1].

Tähistame lahustatud mitte-elektrolüüdi molekulkaalu tähega M. Siis võime kirjutada:

c g ainet alandab lahuse külmumistemperatuuri Δt kraadi
M g „ „ „ „ K „

Vastavalt Raoult'i teisele seadusele on

$$\frac{M}{c} = \frac{K}{\Delta t}, \qquad (1)$$

kust saame

$$K = \frac{M \cdot \Delta t}{c}. \qquad (2)$$

Sellisel teel arvutatud suurust K nimetatakse krüoskoopiliseks konstandiks ehk lahuse külmumistemperatuuri molekulaarseks alanemiseks. Näiteks 38 g suhkru ($C_{12}H_{22}O_{11}$) lahus 1000 g vees külmub —0,207° C juures. Siin on: $\Delta t = 0{,}207$, $c = 38$, $M = 342$. Asetades need arvud valemisse (2) saame:

$$K = \frac{342 \cdot 0{,}207}{38} = 1{,}86$$

[1] Eeldusel, et sellistes lahustes veel säilib võrdelisus lahuse kontsentratsiooni ja külmumistemperatuuri alanemise vahel.

Järelikult on vee krüoskoopiline konstant 1,86. Samasuguse külmumistemperatuuri molekulaarse alanemise suuruse saaksime ka teiste mitte-elektrolüütide (glükoosi, kusiaine, glütseriini, atsetooni jt.) vesilahuste uurimisel.

Antud lahusti külmumistemperatuuri molekulaarne alanemine on püsiv suurus, mis ei olene lahustatud mitte-elektrolüüdi iseloomust.

Lähtudes katse andmetest võib sama meetodi abil arvutada ka teiste lahustite krüoskoopilisi konstante.

Lahusti		Lahusti krüoskoopiline konstant (°C)
Nimetus	Valem	
Vesi	H_2O	1 86
Bensool	C_6H_6	5.12
Naftaliin	$C_{10}H_8$	6.9
Nitrobensool	$C_6H_5NO_2$	7.5
Äädikhape	CH_3COOH	3,9
Aniliin	$C_6H_5NH_2$	5,87

Arvutusteks on mugavam valemit (1) kujutada järgmiselt:

$$K \cdot c = M \cdot \Delta t. \qquad (3)$$

Kasutades seda valemit on võimalik iga temasse kuuluvat suurust arvutada, kui teised on tuntud.

1. ülesanne. 0,51 g suhkru lahus 75 g vees külmub —0,037° C juures. Arvutada suhkru molekulkaal.

Lahendus. Siin on: $K = 1{,}86$; $\Delta t = 0{,}037$; $c = \frac{0{,}51 \cdot 1000}{75} = 6{,}8$. Valemist (3) leiame:

$$M = \frac{K \cdot c}{\Delta t}. \qquad (4)$$

Asetades valemisse (4) arvulised suurused saame:

$$M = \frac{1{,}86 \cdot 6{,}8}{0{,}037} = 342.$$

2. ülesanne. Traktori radiaatori täitmiseks valmistati lahus, mis koosnes 8 liitrist veest ja 2 liitrist etüülalkoholist (C_2H_5OH). Umbes missugusel temperatuuril külmub see vedelik?

Lahendus. Siin on: $M = 46$, $K = 1{,}86$, $c = \frac{2000}{8} = 250$. Valemist (3) saame

$$\Delta t = \frac{K \cdot c}{M}.$$

Asetades saadud valemisse arvulised suurused vastavalt ülesande tingimustele, saame:

$$\Delta t = \frac{1{,}86 \cdot 250}{46} \approx 10°.$$

Niisiis külmub nimetatud koostisega vedelik umbes —10° C juures.

§ 10. Ebullioskoopiline konstant. Katselisel teel saadud andmete põhjal arvutatakse lahjendatud lahuste kohta keemistemperatuuri tõus, mis esineb 1 g-moli mitte-elektrolüüdi lahustel 1000 g vees. Saadud suurust nimetatakse ebullioskoopiliseks konstandiks ehk keemistemperatuuri molekulaarseks tõusuks. Teda tähistatakse tähega E. Kui 1000 g lahusti kohta on võetud c grammi mitte-elektrolüüti ja sellise lahuse keemistemperatuuri tõus on katseliselt määratud Δt, siis võime kirjutada:

c grammi mitte-elektrolüüti tõstab keemistemperatuuri Δt
M „ „ „ „ „ E

Vastavalt Raoult'i teisele seadusele on:

$$\frac{M}{c} = \frac{E}{\Delta t}; \qquad (1)$$

siit saame

$$E = \frac{M \cdot \Delta t}{c}. \qquad (2)$$

Katsega on näiteks kindlaks tehtud, et 28,5 g suhkru ($C_{12}H_{22}O_{11}$) lahus 250 g vees normaalsel atmosfäärsel rõhul keeb temperatuuril 100,173° C. Siin on $\Delta t = 0{,}173°$, $M = 342$, $c = \frac{28{,}5 \cdot 1000}{250} = 114$ g. Asetades need arvud valemisse (2) saame:

$$E = \frac{342 \cdot 0{,}173}{114} = 0{,}519° \text{ C}.$$

Nii on vee ebullioskoopiline konstant 0,519 (ehk ümmarguselt 0,52). Niisama suur on ka mistahes elektrolüüdi lahuse keemis-

temperatuuri kõrgenemine, kui lahus sisaldab 1 g-moli lahustatud ainet 1000 g vees.

Keemistemperatuuri molaarne kõrgenemine on antud lahustil konstantne suurus ja ei olene lahustatud aine iseloomust.

Järgnevas tabelis on toodud mõningate lahustite ebullioskoopilised konstandid.

Lahusti		Ebullioskoopiline konstant E (°C)
Nimetus	Valem	
Vesi	H_2O	0,52
Etüüleeter	$(C_2H_5)_2O$	2,12
Etüülalkohol	C_2H_5OH	1,19
Väävelsüsinik	CS_2	2,3
Kloroform	$CHCl_3$	3,88
Atsetoon	$(CH_3)_2CO$	1,72
Bensool	C_6H_6	2,57
Aniliin	$C_6H_5NH_2$	3,69

Arvutusel on otstarbekohane ka antud juhul valemile (2) anda järgmine kuju:

$$E \cdot c = M \cdot \Delta t. \qquad (3)$$

Ülesanne. Arvutada, mitu grammi glütseriini [$C_3H_5(OH)_3$] on tarvis lisada 500 g veele, et tõsta lahuse keemistemperatuuri 102°-ni C?

Lahendus. Siin on: $\Delta t = 2$, $M = 92$, $E = 0{,}52°$ C. Valemist (3) leiame:

$$c = \frac{M \cdot \Delta t}{E} = \frac{92 \cdot 2}{0{,}52} = 354 \text{ g}.$$

Järelikult on vaja 1000 g vee kohta võtta 354 g glütseriini, 500 g vee kohta aga kaks korda vähem, s. t. 177 g.

§ 11. Van't Hoff'i ja Raoult'i seadustest kõrvalekaldumised. Real juhtudel erinevad tegelik osmootne rõhk, külmumistemperatuuri molekulaarne alanemine ja vastavalt ka keemistemperatuuri kõrgenemine märgatavalt neist suurustest, mida võiks oodata eelkäsitletud seaduste põhjal. Bensooli külmumistemperatuuri molekulaarne alanemine on 5,12° C, kuna etüülalkoholi lahustel bensoolis on see 2,5° C, s. t. peaaegu kaks korda väiksem. Põhjus seisab siin nähtavasti selles, et etüülalkoholi lahustumisel bensoolis enamik lahustatava aine molekule ühineb (assotsieerub) kahekaupa. Selle tõttu saame lahuses üksikuid osakesi peaaegu kaks korda vähem, kui on molekulide arv alkoholi g-molis.

Palju levinum ja tähtsam on teine liik van't Hoff'i ja Raoult'i seadustest kõrvalekaldumisi. Need on ebanormaalselt suured külmumistemperatuuri alanemised või keemistemperatuuri kõrgenemised elektrolüütide lahustel. Kui näiteks võtta suhkru ja kaaliumkloriidi lahused, mis sisaldavad vastavalt 1 g-moli lahustatavat ainet, siis esimesel on külmumistemperatuuri alanemine täiesti kooskõlas Raoult'i seadusega (s. t. 1,86° C), kuna teisel see on 3,58° C, s. t. ligi kaks korda teoreetilisest kõrgem. Toodud asjaolu on nähtavasti tingitud sellest, et kaaliumkloriidi molekulid lahustudes lagunevad (dissotsieeruvad) väiksemateks osakesteks. Need osakesed, eksisteerides lahuses iseseisvalt, mängivad nagu molekulide osa. Selle tõttu on kaaliumkloriidi lahuses üksikuid osakesi peaaegu kaks korda rohkem, kui neid oli lahustatava aine g-molis, mis ka põhjustas ligi kaks korda suurema külmumistemperatuuri alanemise.

Sellist ebanormaalselt suurt vesilahuste külmumistemperatuuri alanemist, mis on tingitud lahustunud aine molekuli dissotsieerumisest, esineb enamikul hapetest, leelistest ja sooladest. Nimetatud ainete molekulide lagunemist (dissotsieerumist) molekulidest väiksemateks osakesteks vesilahustes oletas Clausius juba 1857. a., pärast see leidis täielikku kinnitust Arrheniuse teoorias, mille käsitlemisele on pühendatud järgmine peatükk.

Laboratoorsed tööd.

18. töö. Happe kontsentratsiooni määramine leelisega tiitrimise teel.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Soolhappe, väävelhappe ja lämmastikhappe lahused (lahuste kontsentratsioon grammides liitri kohta peab õpetajale olema teada, õpilasele mitte), fenoolftaleiini piirituselahus tilgutis, naatriumhüdroksüüdi tiitritud lahus (lahuse tiiter on märgitud pudelile ja tehakse õpilastele teatavaks).

b) Nõud ja seadised:

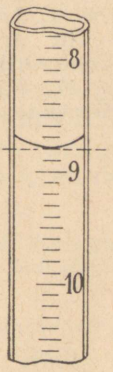
Büretid, pipetid 10 cm^3, koonilised kolvid 100—150 cm^3, klaas.

Töö teostamise kord:

1. Bürettide ettevalmistamine. Bürett tuleb hoolikalt puhtaks pesta, alguses kraaniveega, siis üle loputada destilleeritud veega ja lõpuks selle leelise tiitritud lahusega, millega ta pärast täidetakse. Pärast seda täidetakse bürett peaaegu kuni ääreni naatriumhüdroksüüdi tiitritud lahusega ja asetatakse statiivi näpitsasse. Asetada büreti alla klaas ja kiiresti avada büreti kraan (või näpits) selleks, et leelisejoaga kõrvaldada kogu kraani (või näpitsa) all olnud õhk. Pärast seda asetada vedeliku menisk skaala nullile. Bürett on tiitrimiseks valmis.

2. Uuritava happe proovi võtmine. Pesta kolm koonilist kolbi puhtaks ja loputada destilleeritud veega (mitte mingil tingimusel aga happega või leelisega). Võtta 10 cm^3 mahutavusega pipett, pesta ta veega puhtaks ja loputada uuritava happe lahusega. Selle järel imeda suuga hape pipetti mahutavuse märgist kõrgemale (ettevaatlikult — jälgida, et hape ei satuks suhu) ja hoides pipetti, nagu on näidatud joonisel 46, lasta hapet pipetist välja voolata, kuni meniski põhi on ühel tasemel mahutavuse joonega pipetil. Pipetis olev hape lasta ühte koonilisse kolbi välja voolata. Samal viisil võtta happeproovid ka teise ja kolmandasse kolbi.

3. Happe tiitrimine leelisega. Igasse niiviisi ettevalmistatud kolbi lisada 3 tilka fenoolftaleiini lahust. Statiivi alusele panna leht valget paberit, millele asetada büreti alla üks kolbidest. Selle järel lasta kolbi leelist büretist, kogu aeg kolbi loksutades (kolvi ringliikumisega). Leelise juurdelaskmist teostada tilkhaaval. Tuleb püüda selle poole, et indikaatori värvuse muutumine toimuks ühe juurdelastud tilga mõjul (mida kahvatum roosa värvus selle juures tekib, seda parem). Kui lahuse värvus ei kao 1 minuti jooksul, võib proovi tiitrimise lõpetada. Büreti skaalalt lugeda kulunud leelise ruumala. Lugemist tuleb teostada meniski põhja järgi, nagu on näidatud joonisel 51. Kulutatud leelise ruumala kindlaks määrata täpsusega 0,1 cm^3. Samuti teostada ka teise ja kolmanda kolvi sisu tiitrimist. Saadud tulemused (s. t. kulutatud leelise ruumalad) ei tohi üksteisest erineda rohkem kui 0,2 cm^3. Kui mõni proov erineb teistest tugevasti, siis teda ei arvestata ja tiitritakse uut 10 cm^3 hapet. Saadud tulemustest arvutatakse keskmine aritmeetiline.



Joon. 51. Lugemine büreti skaalalt.

4. Happe kontsentratsiooni arvutamine. Happe kontsentratsiooni arvutamist võib teostada järgmise skeemi kohaselt:

a) lähtudes juba tuntud leelise tiitrist arvutatakse naatriumhüdroksüüdi kaal grammides tiitrimiseks kulutatud leelise keskmises ruumalas;

b) kirjutada neutraliseerimisreaktsiooni võrrand;

c) võrrandi järgi arvutada happe kaal, mis vastab kulutatud leelise kaalule;

d) arvutada happe kontsentratsioon grammides liitri lahuse kohta (see ongi antud töö tulemus, mida on tarvis näidata õpetajale).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Arvutada järgmiste ühendite gramm-ekvivalendid: $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, H_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $Fe(OH)_3$.
2. Missuguseid lahuseid nimetatakse molaarseteks ja missuguseid normaalseteks?
3. Arvutada väävelhappe detsinormaalse lahuse tiiter.
4. Väävelhappe tiitrimiseks kulutati 150 cm^3 naatriumhüdroksüüdi normaallahust. Mitu grammi hapet oli võetud?
5. Laborandile tehti ülesandeks valmistada 10 liitrit 2-normaalset väävelhappe lahust. Laboratooriumis on varuks ainult 80%-line väävelhape. Kuidas peab laborant nüüd teostama temale antud ülesande?
6. Mis on difusioon ja osmoos?
7. Kuidas avastada lahuses osmootse rõhu olemasolu?

8. Kui suur on glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) 2%-lise lahuse osmootne rõhk, kui lahuse erikaal on 1,006?

9. Kui suur on osmootne rõhk lahusel, mis sisaldab 0,5 g-moli glükoosi ($C_6H_{12}O_6$), 34,2 grammi suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ja 30 g kusiainet [$CO(NH_2)_2$] 11,2 liitris lahuses?

10. Sõnastage van't Hoff'i seadus.

11. Kuidas mõjub vedeliku aururõhule mingi aine lahustamine selles vedelikus?

12. Mis on keemistemperatuuri molekulaarne kõrgenemine ja külmumistemperatuuri molekulaarne alanemine?

13. Sõnastage Raoult'i seadus.

14. Missugusel temperatuuril külmub lahus, mis sisaldab 220 g piiritust 2 liitris vees?

15. 400 g vees on lahustatud 12 g ainet. Selle külmumistemperatuur on 0,65° C. Leida lahustatud aine molekulkaal.

16. Arvutada lahuse keemistemperatuur, kui ta sisaldab 5 g suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 100 grammis vees.

17. Milles seisavad kõrvalekaldumised van't Hoff'i ja Raoult'i seadustest? Missuguse erinevusega on hapete, leeliste ja soolade vesilahused?

XI peatükk.

Üldteadmisi elektrokeemiast.

§ 1. **Elektrijuhtivus.** Aineid, mis juhivad elektrit, nimetatakse elektrijuhtideks. Elektrijuhtide hulka kuuluvad metallid, süsi, paljude ainete lahused vees jne. Aineid, mis elektrivoolu ei juhi, nimetatakse mittejuhtideks ehk isolaatoriteks (ladinakeelsest sõnast *isolare* — eraldama). Mittejuhtide hulka kuuluvad klaas, kautšuk, portselan, eboniit jt.

Tuleb märkida, et absoluutseid mittejuhte ei ole. Harilikud mittejuhid juhivad samuti elektrivoolu, nende elektrijuhtivus on aga miljoneid kordi elektrijuhtide juhtivusest väiksem ja ei oma praktilist tähtsust.

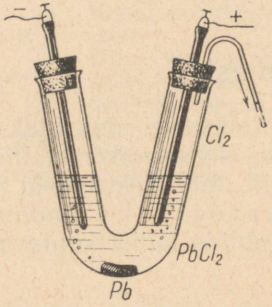
Elektrijuhid jaotatakse kahte rühma: 1. ja 2. liigi elektrijuhtideks. 1. liigi elektrijuhtide hulka kuuluvad kõik metallid. Neid iseloomustab see, et neis voolu läbimisel ei toimu keemilisi muundusi. Peale selle 1. liigi juhtide elektrijuhtivus langeb temperatuuri tõusuga.

2. liigi elektrijuhtide hulka kuuluvad näiteks sulatatud soolad, samuti hapete, leeliste ja soolade lahused. Voolu läbimisel toimuvad 2. liigi juhtides enestes keemilised muundused. Selles on kerge veenduda, kui lasta elektrivool läbi U-torusse paigutatud sulatatud seatinakloriidi (joon. 52): anoodil (positiivne elektrood) toimub kloori eraldumine, katoodil (negatiivne elektrood) aga metallilise seatina eraldumine. Seatinakloriid laguneb lihtaineteks järgmise võrrandi järgi:

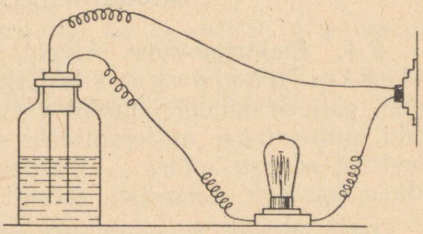
$$PbCl_2 = Pb + Cl_2$$

Elektrivoolu toimel väljakutsutud lagunemist ainetel nimetatakse elektrolüüsiks. Tuleb märkida, et erinevalt 1. liigi juhtidest elektrijuhtivus tõuseb 2. liigi elektrijuhtidel temperatuuri tõusuga.

§ 2. Elektrolüüdid ja mitte-elektrolüüdid. Puhas vesi ei juhi elektrivoolu. Selles on kerge veenduda, kui lasta veest elektrivool läbi ja lülida sellesse vooluringi elektrilamp (joon. 53). Lamp ei põle, mis on vooluringis voolu puudumise tunnusmärgiks. Selliste ainete nagu suhkru ($C_{12}H_{22}O_{11}$), glükoosi ($C_6H_{12}O_6$), kusiaine [$CO(NH_2)_2$] jt. lahused ei juhi samuti voolu. Hapete, leeliste ja soolade lahused juhivad elektrivoolu (on voolujuhtideks). Aineid, mille vesilahused juhivad elektrivoolu, nimetatakse e l e k t r o -



Joon. 52. Sulatatud seatinakloriidi elektrolüüs.



Joon. 53. Elektrijuhtivuse proovimise seadis

l ü ü t i d e k s; aineid, mille vesilahused ei juhi elektrivoolu, nimetatakse m i t t e - e l e k t r o l ü ü t i d e k s. Järelikult on suhkur, glükoos, kusiaine jne. mitte-elektrolüüdid, happed, leelised ja soolad aga elektrolüüdid.

§ 3. Elektrolüüsi sekundaarsed nähtused. Elektrolüütide vesilahuste elektrolüüsil eralduvad elektroodidel sageli ained, mis katsetingimustes ei ole suutelised iseseisvalt eksisteerima. Vaatleme näiteks nähtusi, mis esinevad naatriumnitraadi ($NaNO_3$) vesilahuse elektrolüüsil. Voolu läbimisel lahusest $NaNO_3$ laguneb järgmise võrrandi järgi:

$$NaNO_3 = Na + NO_3$$

Naatrium eraldub katoodil, nitraatrühm NO_3 aga anoodil.

Metalliline naatrium lagundab vett järgmise võrrandi kohaselt:

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

Selle tõttu elektrolüüsi tulemusena eraldunud naatrium reageerib veega, kusjuures vedeliku kihis, mis puutub kokku katoodiga (katoodvedelikus), tekib naatriumhüdroksüüd ja vesinik eraldub

vabal kujul. Anoodil eraldunud rühm NO_3 ei saa samuti iseseisvalt eksisteerida. Selle tõttu toimub ka anoodil keemiline reaktsioon NO_3-rühma ja vee vahel:

$$2H_2O + 4NO_3 = 4HNO_3 + O_2$$

Lämmastikhape jääb anoodvedelikku, kuna hapnik eraldub vabal kujul.

Leelise olemasolu katoodvedelikus ja happe olemasolu anoodvedelikus on kerge indikaatorite abil kindlaks teha.

Elektroodidel eraldunud ainete ja vee vahel toimuvad reaktsioonid on s e k u n d a a r s e d. Järelikult toimuvad naatriumnitraadi elektrolüüsil järgmised reaktsioonid:

Primaarne reaktsioon:	$4NaNO_3 = 4Na + 4NO_3$
Sekundaarne reaktsioon katoodil:	$4Na + 4H_2O = 4NaOH + 2H_2$
Sekundaarne reaktsioon anoodil:	$4NO_3 + 2H_2O = 4HNO_3 + O_2$
Summaarne reaktsioon:	$4NaNO_3 + 6H_2O = 4NaOH + 4HNO_3 + 2H_2 + O_2$

Naatriumnitraadi elektrolüüsi tulemusena saame neli ainet: naatriumhüdroksüüdi, lämmastikhappe, vesiniku ja hapniku.

Väävelhappe vesilahuse elektrolüüsil toimuvad järgmised reaktsioonid:

Primaarne reaktsioon:	$2H_2SO_4 = 2H_2 + 2SO_4$
Sekundaarne reaktsioon anoodil:	$2H_2O + 2SO_4 = 2H_2SO_4 + O_2$
Summaarselt:	$2H_2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2H_2 + O_2$

Summaarsest võrrandist järeldub, et H_2SO_4 üldine hulk elektrolüüsil ei muutu, toimub ainult hapniku ja vesiniku eraldumine.

Elektrivoolu abil vee lagundamise katse kirjeldamisel oli märgitud, et Hofmanni aparaati täitvale vee'e tuleb parema elektrijuhtivuse saamiseks veidi väävelhapet juurde lisada. Nüüd on selge, et nimetatud katsel laguneb tegelikult ~~vesi~~ väävelhape, aga mitte ~~vee~~ lisatud ~~juurdelisatud~~ väävelhape. Vee lagunemine on sekundaarne protsess. Kuid nagu näitab reaktsiooni summaarne võrrand, tekivad vesinik ja hapnik just sellistes mahulistes suhetes, nagu nad elementidena on vee koostises.

Elektrolüüsikatsetel kasutatakse tavaliselt plaatinast või grafiidist elektroode, sest plaatina ja grafiit on keemiliselt püsivad ja ei reageeri elektrolüüsi primaarsete ja sekundaarsete saadustega.

§ 4. Elektrolüüsi praktiline rakendamine. Esimesena kasutas elektrolüüsi praktiliselt Davy 1807. a., kes elektrivoolu abil lagundas leelise ja sai metallilise kaaliumi ja naatriumi. Käesoleval ajal on elektrolüüs kujunenud võimsaks tööstusharuks. Elektrolüüsi teel valmistatavate või puhastatavate objektide arv kasvab pidevalt. Tähtsamateks elektrolüüsi rakendusaladeks on alljärgnevad.

1. Galvanosteegia on elektrolüütiline viis ühe metalli katmiseks teise metalliga. Teda kasutatakse peamiselt oksüdeeruvate (roostetavate) metallide katmiseks vähem oksüdeeruvate metallidega (kuldamine, hõbetamine, nikeldamine jne.). Ese, mida soovitakse katta näiteks vasega, ühendatakse vooluringi katoodina. Elektrolüüdiks võetakse vastav sool, näiteks vasksulfaat, ja anoodiks vaskplaat. Elektrivoolu läbimisel laguneb vasksulfaat järgmise võrrandi kohaselt:

$$CuSO_4 = Cu + SO_4$$

Vask sadestub katoodil, kattes eseme pinna, ja SO_4 eraldub vaskanoodil. Seejuures tekib reaktsioon:

$$Cu + SO_4 = CuSO_4,$$

mille tulemusena taastub vasksulfaadi esialgne hulk. See ei vähene lahuses kuni vaskanoodi lõpliku ärakasutamiseni.

On selge, et metalliga katmine seisneb lõppkokkuvõttes metalli ülekandmises anoodilt katoodile elektrolüüsi teel.

Samale põhimõttele on rajatud ka metallide elektrolüütiline puhastamine (rafineerimine). Näiteks vase rafineerimiseks asetatakse puhastamata vask anoodina ja puhtast vasest plaadike katoodina vasksulfaadi lahusest koosnevasse elektrolüüti. Elektrolüüsil eraldub puhas vask katoodil anoodi metalli ärakasutamise arvel, kuna kõik lisandid langevad elektrolüüsivanni põhja, moodustades nn. elektrolüütilise säidu. Samuti saadakse ka puhast seatina, rauda, niklit ja teisi metalle.

Galvanosteegiliste tööde hulka kuulub ka õmblusteta metalltorude saamine (elektrolüütilisel teel).

2. Galvanoplastika. Galvanoplastika abil saame reljeefseid kujutisi. Kopeeritavalt esemelt võetakse vahast koopia (negatiiv ehk matriits), kaetakse selle pind grafiidiga (elektrijuhtivuse andmiseks) ja asetatakse vastavasse metallisoola lahusesse (vanni) katoodina. Anoodiks kasutatakse samast metallist plaati. Elektrolüüsil tekib negatiivil metallikiht, mida saab temalt eraldada (positiiv).

3. Elektrometallurgia. Elektrometallurgia on laialdane tööstusala puhaste metallide elektrolüütiliseks saamiseks nende maakidest. Näiteks alumiiniumi saadakse tema oksüüdi elektrolüüsimisel. Metallilist naatriumi, kaltsiumi, magneesiumi ja teisi metalle saadakse samuti elektrolüütilisel teel.

4. Keemiliste preparaatide saamine. Elektrolüüsi teel saadakse käesoleval ajal paljusid keemilisi ühendeid: leelisi, pleekimissoolasid jne.

5. Vee puhastamine. Viimasel ajal on omandanud suure tähtsuse elektrolüütiline vee puhastamine. See toimub vees sisalduvate soolade elektrolüütilise kõrvaldamise teel. Nii saadakse väga pehme vesi, mis oma puhtuse poolest ligineb destilleeritud veele.

Elektrokeemia valdkonda kuuluvad ka sellised elektrivoolu kasutamise alad nagu kõrgete temperatuuride saamine paljude keemiliste protsesside teostamiseks (elektrotermia). Elektrotermiliselt saadakse paljud sulamid, teras, samuti fosfor fosforiitidest ja rida teisi keemilisi saadusi.

§ 5. Elektrolüütiline dissotsiatsioon. Elektrolüüsi olemuse selgitamise otstarbel püstitas F. Grothuss oletuse (1805), et elektrolüütides toimub neist voolu läbimisel molekulide lagunemine positiivseid ja negatiivseid laenguid kandvateks osakesteks. Näiteks kaaliumkloriidi (KCl) molekulid lagunevad positiivselt laetud kaaliumiosakesteks (K^+) ja negatiivselt laetud klooriosakesteks (Cl^-), mida saame väljendada võrrandiga

$$KCl = K^+ + Cl^-$$

Analoogiliselt võime kujutada ka paljude teiste elektrolüütide molekulide lagunemist elektrivoolu toimel, näiteks:

$$KOH = K^+ + OH^-$$
$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$$
$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{--}$$
$$CuSO_4 = Cu^{++} + SO_4^{--} \text{ jne.}$$

Osakesi, mis kannavad positiivseid või negatiivseid laenguid, nimetatakse ioonideks. Positiivsed ioonid (K^+, H^+ jne.) tõmmatakse elektrolüüsil negatiivse elektroodi (katoodi) külge ja neid nimetatakse katioonideks, kuna negatiivseid ioone (Cl^-, OH^-, SO_4^{--}) tõmmatakse positiivse elektroodi (anoodi) külge ja neid nimetatakse anioonideks.

Grothussi teooria leidis täielikku tunnustust kuni XIX sajandi keskpaigani. Selleks ajaks aga kogunes uusi fakte, mida Grothussi teooria ei suutnud rahuldavalt seletada. Selle tõttu püstitas Clausius (1857) uue oletuse, et elektrolüütide molekulid vesilahustes lagunevad ioonideks juba lahustumisel, olenemata sellest, kas sel

momendil lahust läbib elektrivool või mitte. Järelikult sisaldab elektrolüüdi lahus alati vabu ioone ja elektrivoolu toime seisab ainult selles, et ta suunab juba olemasolevaid ioone elektroodidele, kus nad oma laengud ära annavad. Svante Arrhenius (1887) arendas Clausiuse poolt püstitatud oletuse teooriaks ja põhjendas teda hiilgavalt rea faktidega.

Vabade ioonide olemasolu elektrolüütide lahustes tõestub alljärgnevate faktidega.

1. Elektrolüütide lahustel on alati ebanormaalselt suur osmootne rõhk, mis kahtlemata on seoses lahustunud aine molekulide lagunemisega ioonideks.

2. Kui elektrolüütide molekulide lagunemine tekiks ainult elektrivoolu mõjul, siis peaks osakeste arv lahuses voolu sisselülimise momendil momentaanselt kasvama: iga elektrolüüdi molekul (s. t. osake) tekitaks voolu ilmumise momendil mitu osakest — iooni. See peaks omakorda välja kutsuma järsu osmootse rõhu tõusu, mida aga tegelikult ei toimu.

Sama võib ütelda ka teiste nähtuste kohta, mis on seoses osakeste arvuga lahusti ruumalaühikus: lahuse aururõhu alanemise, külmumistemperatuuri alanemise ja keemistemperatuuri kõrgenemise kohta.

3. Elektrolüütidena esinevad happed, leelised ja soolad avaldavad vahetusreaktsioonides teatud iseärasust, mis on seoses vabade ioonide olemasoluga nende lahustes. Näiteks:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$$
$$Ba(C_2H_3O_2)_2 + ZnSO_4 = BaSO_4\downarrow + Zn(C_2H_3O_2)_2$$

Ba^{++}- ja SO_4^{--}-ioonid ühinevad toodud reaktsioonides omavahel, vaatamata sellele, missuguste elementidega nad olid lähteainete molekulides seotud. Analoogilist nähtust võib täheldada ka soolade reaktsioonides mitmesuguste alustega, näiteks:

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$
$$Mg(NO_3)_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KNO_3$$
$$MgSO_4 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Mitmesuguste soolade magneesiumi-ioonid (Mg^{++}) reageerivad mitmesuguste aluste hüdroksüül-ioonidega, tekitades magneesiumhüdroksüüdi sademe [$Mg(OH)_2$]. Ioonreaktsioonide tähtsaks iseärasuseks on väga suur kiirus (praktiliselt nad toimu-

vad silmapilkselt). Reaktsioonid ainete vahel, mis vesilahuses ei lagune ioonideks, toimuvad sadasid ja tuhandeid kordi aeglasemalt.

Me näeme, et hapete, leeliste ja soolade koosteosad reageerivad nagu eraldi, üksteisest olenematult, kusjuures vahetusreaktsioonist võtavad osa needsamad elementide ja radikaalide ioonid, mis eralduvad elektroodidel elektrolüüsil. Siit järeldus: need ioonid eksisteerivad vesilahuses iseseisvalt, omaette osakestena.

Käsitletavat teooriat, mis on põhiliselt välja töötatud Arrheniuse poolt, nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriaks (*dissociatio* on ladina keeles lagunemine). Aineid, mis lahustes dissotsieeruvad, nimetatakse elektrolüütideks. Elektrolüütide hulka kuuluvad kõik vees lahustuvad happed, alused ja soolad.

Tõsiseks vastuväiteks elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale näis olevat järgmine asjaolu. Kui näiteks keedusoola (NaCl) vesilahuses eksisteerivad iseseisvad naatriumi- ja klooriosakesed, siis tekib loomulikult küsimus, mispärast need naatriumiosakesed ei lagunda vett ja miks ei ole tunda kloori lõhna. Näiv vastuolu seletub sellega, et NaCl vesilahuses ei ole metallilist naatriumi ja gaasilist kloori. Need mõlemad ained on seal ioonina, mis kannavad teatud elektrilaengut. Ioonide elektrilaeng annab neile erilised omadused. Nii näiteks naatriumi ioon Na^+ vees asudes ei lagunda seda ja kloori ioon Cl^- on värvuseta ja lõhnata.

Iooni laeng vastab tema valentsile. Näiteks kaaliumi ioonil K^+ on laeng +1, iooni SO_4^{--} laeng on —2 jne. Muutuva valentsiga elemendid moodustavad mitu iooni vastavalt nende valentsiastmele. Näiteks raua aatomid moodustavad ioone Fe^{++} ja Fe^{+++}, vase aatomid — ioone Cu^+ ja Cu^{++} jne.

Elektrolüütide lahused ise ei oma laengut, sest üldine positiivsete laengute arv on võrdne negatiivsete laengute arvuga. Näiteks vees lahustunud alumiiniumsulfaadi dissotsiatsioon toimub valemi järgi:

$$Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{+++} + 3SO_4^{--}$$

Iga kahe alumiiniumi-iooni kohta tekib 3 SO_4^{--}-iooni; 2 Al^{+++}-iooni kannavad laengut +6, 3 SO_4^{--}-iooni annavad kokku samuti —6 laengut. Need laengud küllastavad üksteist: (+6) + (—6) = = 0 ja alumiiniumsulfaadi lahus on elektriliselt neutraalne (elektrolüütide elektriliselt neutraalsuse seadus). Vastupidise märgiga laenguid kandvate ioonide vastastikune külgetõmbejõud takistab difusiooni või mõnel teisel füüsilisel teel ühesuguselt lae-

tud ioonide väljaeraldumist lahusest. Samuti ei ole võimalik valmistada lahust, milles oleks positiivselt laetud ioone rohkem kui negatiivselt laetud ioone (võttes summaarse laengute arvu) ja vastupidi.

§ 6. Ioniseerumisprotsess. Teatud rühma ainete (elektrolüütide) võime laguneda vesilahuses vabadeks ioonideks (ioniseeruda) ei ole mitte ainult lahustatava aine omadus. Peamist osa etendab siin vastastikune toime lahustatava aine ja lahusti vahel. Üks ja sama aine mitmes lahustis lahustudes võib ka mitmeti ioniseeruda või üldse mitte ioniseeruda. Näiteks dissotsieerub kloorvesinik (HCl) vees lahustudes väga tugeval määral ioonideks H^+ ja Cl^-, kusjuures selline lahus on hea elektrijuht. Sama kloorvesiniku lahus kloroformis ei juhi elektrivoolu, mis on tunnuseks HCl dissotsiatsiooni puudumisele selles lahustis. Järelikult etendab elektrolüütilise dissotsiatsiooni nähtuse juures suurt osa lahusti iseloom.

Vee dissotsieerivat toimet võime täheldada näiteks sellises katses. Vask(II)kloriidi ($CuCl_2$) lahustamisel atsetoonis ei lagune lahustatav aine ioonideks ja lahusel on pruunikaskollane värvus. Selle lahuse veega lahjendamisel dissotsieeruvad $CuCl_2$ molekulid võrrandi järgi:

$$CuCl_2 = Cu^{++} + 2Cl^-$$

Seejuures tekkivad vase ioonid (Cu^{++}) värvivad lahuse helesiniseks [hüdratiseeritud vase-ioonid on helesinise värvusega, mida saab tõestada näiteks $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ jne. vesilahuste võrdlemise teel; kloori ioonid on aga värvuseta, mida saab järeldada sellest, et NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ jne. lahused on värvuseta].

Tavaliste lahustite hulgas omab vesi suurimat dissotsiatsioonivõimet. See on seoses tema kahe iseärasusega:

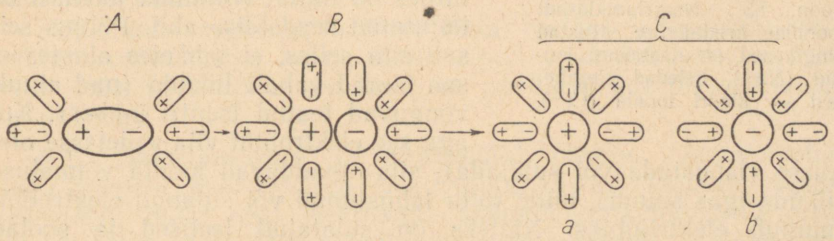
1) vee molekulid on dipoolid;
2) veel on suur dielektriline konstant[1] — 81. See tähendab,

---

[1] Coulomb'i seaduse järgi ei olene kahe erinimelise elektriga laetud osakese vaheline elektrostaatiline külgetõmbejõud mitte ainult nende laengute suurusest ja nendevahelisest kaugusest, vaid ka selle keskkonna iseloomust, milles asuvad laengud: $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}$, kus f on laengutevaheline külgetõmbejõud, e_1 ja e_2 — nende laengute suurus ja ε — keskkonna dielektriline konstant. Keskkonna dielektriline konstant näitab, mitu korda laengute e_1 ja e_2 vaheline külgetõmbejõud on antud keskkonnas nõrgem kui tühjuses.

et kahe erinimelise ~~elektriga laetud~~ laenguga osakese vaheline elektrostaatiline külgetõmbejõud on vees 81 korda väiksem kui tühjuses.

Vees polaarse molekuli (näiteks HCl) ioonideks lagunemise protsess on skemaatiliselt kujutatud joonisel 54. Polaarse molekuli positiivse otsa külge tõmmatakse veeosakesed oma negatiivse poolusega ja negatiivse otsa poole on nad pööratud oma positiivselt laetud otsaga. Polaarse molekuli otste külge tõmmatud veedipoolid nagu venitavad HCl molekuli, põhjustades tema pooluste eemaldumist teineteisest. Vähehaaval tungivad vee molekulid ka ioonide H^+ ja Cl^- vahelisse ruumi ja lõhuvad selle molekuli kaheks. HCl polaarne struktuur muutub iooniliseks (joon. 54, *B*) [1].



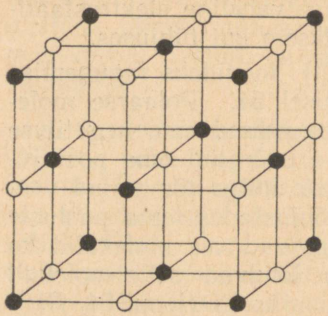
Joon. 54. Polaarse elektrolüüdi ioniseerimise skeem. *A* — elektrolüüdi polaarne molekul hüdratatsiooni (solvatatsiooni) esimeses staadiumis; *B* — polaarse struktuuri üleminek iooniliseks; *C* — vabadeks (hüdratiseeritud) ioonideks lagunemine; *a* — katioon, *b* — anioon.

Vee dipoolsed molekulid ümbritsevad ioone igast küljest. Vee suure dielektrilise konstandi tõttu ioonidevaheline side nõrgeneb ja ioonid nagu isoleeruvad üksteisest (joon. 54, *C*).

Nagu dissotsieerumisprotsessi kirjeldusest selgub, ei teki elektrolüüdi ioniseerimisel mitte üksikud vabad ioonid, vaid nende ühendid lahusti molekulidega. Teatud veehulgaga seotud iooni nimetatakse hüdratiseeritud iooniks. Mõnede uurijate andmetel võib üks elektrolüüdi ioon siduda kuni 150 veemolekuli. Hüdratiseeritud ioonid võivad liikudes ja omavahel kokku põrgates lühikeseks ajaks moodustada jälle tervikulisi molekule, mis otsekohe jälle ioniseeruvad jne.

Vabade hüdratiseeritud ioonide heteropolaarsete ühenditena tekkimise protsess kulgeb veidi teisiti, mis on seoses kristalsete elektrolüütide struktuuriga tahkes olekus. Nagu viimasel ajal on

[1] On olemas Nernst-Thomsoni reegel, millele vastavalt lahusti ioniseerimisvõime on seda suurem, mida suurem on tema dielektriline konstant. Sel reeglil aga on piiratud rakendusvõimalused.

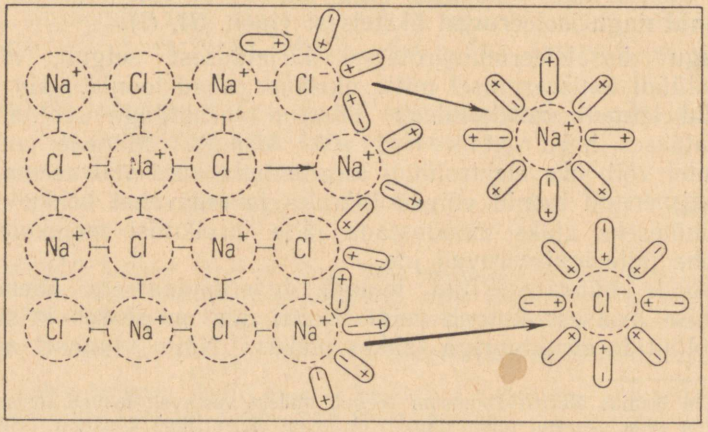


Joon. 55. Naatriumkloriidi iooniline kristallvõre. Mustad ringikesed on naatriumi ioonid (Na+), heledad ringikesed — kloori ioonid (Cl—).

selgunud, koosneb enamik soolasid ka kristalses olekus mitte tervikulistest molekulidest, vaid üksikutest ioonidest. Näiteks on naatriumkloriidi (NaCl) kristallid ehitatud üksikutest naatriumi (Na^+) ja kloori ioonidest (Cl^-), mis moodustavad kuubikujulise iioonilise kristallvõre (joon. 55).

Tahkes olekus ei juhi elektrolüüdid harilikul temperatuuril elektrivoolu, milles on lihtne veenduda joonisel 53 kujutatud seadeldise abil. Põhjus seisab siin selles, et tahketes ainetes ei saa ioonid vabalt liikuda (nad ainult võnguvad teatud tsentri ümber). Kui aga see elektrolüüt viia vedelasse olekusse (lahustada või sulatada), siis omandavad ioonid võimaluse liikuda igas suunas, mille tõttu lahustunud või sulanud elektrolüüt muutub elektrijuhiks. Näiteks on sulatatud leelised ja soolad (naatriumkloriid, naatriumfluoriid, seatinakloriid jt.) head elektrijuhid.

Joonisel 56 on skemaatiliselt kujutatud NaCl kristalli lahustumine vees, kusjuures tekivad vabad hüdratiseeritud Na^+- ja Cl^--ioonid. Kristalli ioonidesse avaldavad oma toimet dipoolsed vee



Joon. 56. Naatriumkloriidi lahustumine vees (skeem).

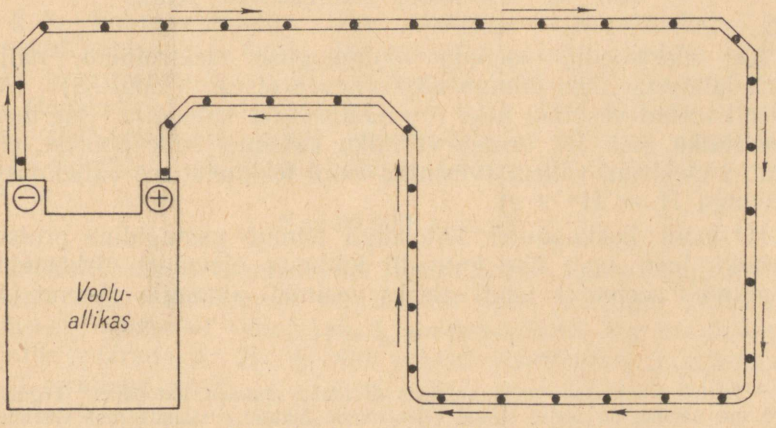
molekulid: naatriumi ioonide külge tõmbuvad vee molekulid oma negatiivsete poolustega, kloori ioonide külge aga positiivsete poolustega. Järk-järgult tungivad vee dipoolid Na^+- ja Cl^--ioonide vahele. Selle tulemusena tekivad vabad hüdratiseeritud naatriumi ja kloori ioonid, mis kindlustavad NaCl vesilahuse elektrijuhtivuse ja teised vedelale elektrolüüdile iseloomulikud omadused.

Tuleb märkida, et mitte kõik kristalsed ained ei moodusta vees vabu ioone. Näiteks suhkru kristallid lagunevad vees lahustudes $C_{12}H_{22}O_{11}$ molekulideks — suhkur kuulub mitte-elektrolüütide hulka.

Homöopolaarsete ainete lahustumisel vees ei teki samuti vabu hüdratiseeritud ioone.

Vesilahuste määratu tähtsuse tõttu tuntakse dissotsiatsiooninähtuse vastu erilist huvi. Mitte ainult elektrijuhtivus, vaid ka terve rida teisi ainete omadusi on seotud nende dissotsieeritud seisukorraga.

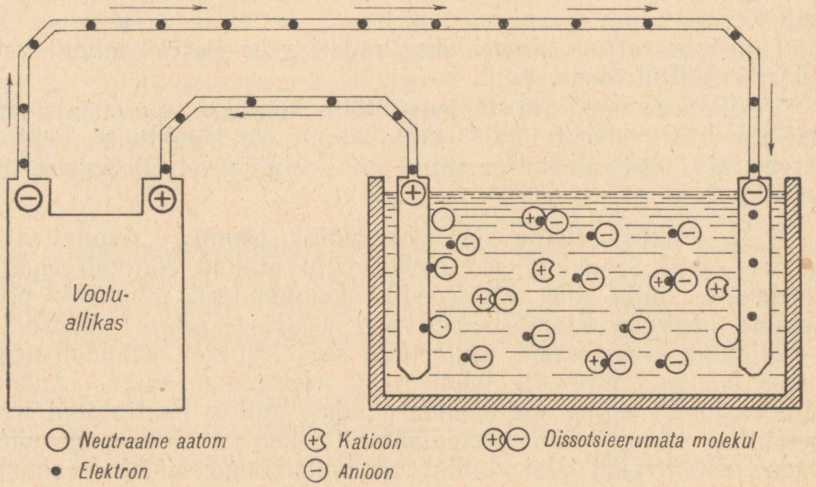
§ 7. Elektrijuhtivuse ja elektrolüüsi olemus. Akumulaator, nagu teisedki analoogilised elektrivoolu allikad, kujutab enesest seadeldist, mille ühel elektroodil akumulaatoris toimuvate protsesside tulemusena tekib negatiivsete elektriosakeste — elektronide — ülihulga kogunemine, mille tõttu see elektrood omandab negatiivse laengu. Katoodil tekib nagu elektronide surve. Anoodil aga vastupidi esineb elektronide puudus, millest on tingitud tema positiivne laeng. Kui akumulaatori mõlemad elektroodid ühendada metalltraadi abil, millel on küllalt suur takistus (akumu-



Joon. 57. Metalli elektrijuhtivuse skeem.

laatori riknemise vältimiseks), siis voolavad elektronid seda traati mööda katoodilt anoodile, tekitades niiviisi traatjuhtmes elektrivoolu (joon. 57) [1].

Kui juhe mingisuguses kohas katki lõigata, siis vool katkeb, kusjuures juhtme ühes otsas tekib elektronide kuhjumine; see ots on laetud negatiivse elektriga (muutub katoodiks). Traadi teine ots on elektronide äravoolu tõttu akumulaatorisse laetud positiivselt (muutub anoodiks).



Joon. 58. Elektrolüüdi elektrijuhtivuse skeem.

Kui elektroodid asetada mingisuguse elektrolüüdi, näiteks NaCl lahusesse, siis toimub alljärgnev protsess (joon. 58). Positiivselt laetud vesiniku ioon H^+ tõmmatakse katoodile. Me teame, et vesiniku ioon H^+ erineb vesiniku aatomist selle poolest, et ta omab 1 elektroni vähem (vesiniku iooni tekkimist me väljendasime skeemiga $H = H^+ + e$).

H^+-iooni kokkupuutel katoodiga toimub vastupidine protsess: vesiniku ioon saab ühe katoodil külluses olevatest elektronidest ja muutub seejuures neutraalseks vesiniku aatomiks skeemi järgi

$$H^+ + e = H \qquad (1)$$

[1] Tehnikas loetakse voolu suunaks liikumist anoodilt katoodile. Tegelikult, nagu me näeme, on voolu suund (elektronide liikumise suund) just vastupidine (katoodilt anoodile).

Tekkinud vesinikuaatomid ühinevad H_2 molekulideks, kusjuures katoodil toimub gaasilise vesiniku eraldumine.

Anoodile tõmmatud kloori ioon, andes oma liigse elektroni ära, muutub elektriliselt neutraalseks kloori aatomiks. Elektroni äraandmine toimub skeemi järgi

$$Cl^- = Cl + e \qquad (2)$$

Selle tõttu toimub anoodil gaasilise kloori eraldumine.

Nende protsesside tulemusena väheneb elektronide arv katoodil ühe võrra (anti vesiniku ioonile), kuna anoodil nende arv ühe võrra suurenes (saadud kloori ioonilt). Kõik see kokku võrdub ühe elektroni liikumisega läbi lahuse. Kui selline protsess toimub miljardite vesiniku ja kloori ioonidega, siis seda saame võtta voolu läbimisena lahusest.

Eelkäsitletust selgub, et metallilise ja elektrolüütilise juhi elektrijuhtivuse vahel on põhimõtteline erinevus. Metallilises juhis liiguvad (voolavad) ühed ja samad elektronid, kusjuures neid ei takista metalli aatomid (joon. 57). Samal ajal aga need elektronid, mis viiakse katoodi kaudu elektrolüüdisse, nagu takerduvad selles elektrolüüdis (seovad ennast elektrolüüdi molekulide elektriliselt positiivse osaga — katioonidega) ja nende asemel toimub anoodil sama hulga, kuid teiste elektronide eraldumine, mida saadakse elektrolüüdi molekuli elektriliselt negatiivse osa arvel (joon. 58).

Nii toimub 2. liigi juhtides nagu elektronide vahetus elektrolüüdi ja elektroodide vahel.

§ 8. Faraday seadus. Ühe elektroni elektrolüüdist „läbiminekul" eraldub katoodil üks vesiniku aatom. Selleks et eralduks üks gramm-aatom H, on vajalik $6{,}02 \cdot 10^{23}$ elektroni (sest iga elemendi gramm-aatom sisaldab $6{,}02 \cdot 10^{23}$ üksikut aatomit). $6{,}02 \cdot 10^{23}$ elektroni poolt moodustatavat laengut nimetatakse faradayks[1]. Teda märgitakse tähega F. Selle laengu suurus on

$$F = 96\,500 \text{ kulonit}$$

Näiteks magneesiumkloriidi elektrolüüsi juures katoodil ühe aatomi Mg eraldumiseks on tarvilik kahe elektroni „läbimine" lahusest. Vastavalt sellele on 1 gramm-aatomi Mg eraldumiseks vajalik 2 faradayd, ühe gramm-aatomi alumiiniumi eraldumiseks — 3 faradayd jne.

[1] Mitte ära segada faradiga — kondensaatori mahutavuse ühikuga.

Kui aga lahusest lasta läbi ainult 1 faraday, siis eraldub katoodil 1 gramm-aatom H, 0,5 gramm-aatomit Mg, $^1/_3$ gramm-aatomit Al, s. t. iga kord üks gramm-ekvivalent elementi.

Järelikult:

1 faraday, s. o. 96 500 kuloni elektri läbimisel elektrolüüdi lahusest eraldub elektroodidel üks gramm-ekvivalent elektrolüüsitava aine ioone.

Selle seaduspärasuse määras Faraday katselisel teel.

Faraday seadust saab väljendada valemiga

$$m = Z \cdot \frac{C}{F} \qquad (1)$$

kus m on elektrolüüsiprotsessis elektroodil eraldunud aine hulk grammides, Z — antud elemendi või radikaali gramm-ekvivalent, C — kulonite arv, mis läbivad elektrolüüti, ja F — faraday (96 500 kulonit).

Suurus $\frac{Z}{F}$, mida saab otseselt tuletada valemist (1), annab elemendi või radikaali kaalulise hulga, mis eraldub elektroodil ühe kuloni elektri läbimisel elektrolüüdist. Seda suurust nimetatakse elektrokeemiliseks ekvivalendiks ja teda tähistatakse tähega K ($K = \frac{Z}{F}$). Elektrokeemilised ekvivalendid leitakse katselisel teel.

Järgnevalt mõningate elementide ja radikaalide elektrokeemilised ekvivalendid:

$$\mathrm{Ag} - 1{,}118\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{kulon}},\quad \mathrm{Ni} - 0{,}304\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{kulon}},\quad \mathrm{OH} - 0{,}1762\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{kulon}},$$

$$\mathrm{SO_4} - 0{,}4975\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{kulon}}.$$

Elektrokeemilist ekvivalenti on kerge arvutada, kui on teada elemendi aatomkaal ja tema valents. Näide: raud moodustab positiivselt kahe- ja kolmevalentseid ioone, elemendi aatomkaal on 55,85. Vastavalt sellele saame:

1. Fe++-iooni jaoks:

gramm-ekvivalent $Z = \frac{55{,}85}{2} = 27{,}925\ \mathrm{g} = 27\,925\ \mathrm{mg}$

elektrokeemiline ekvivalent $K = \frac{Z}{F} = \frac{27\,925}{96\,500} = 0{,}2894\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{kulon}}$

2. Fe+++-iooni jaoks:

gramm-ekvivalent $Z = \frac{55{,}85}{3} = 18{,}617\ \mathrm{g} = 18\,617\ \mathrm{mg}$

elektrokeemiline ekvivalent $K = \frac{Z}{F} = \frac{18\,617}{96\,500} = 0{,}1930\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{kulon}}$

Füüsikast teame, et voolu tugevust väljendatakse amprites. Voolu tugevuse juures 1 amper voolab juhtme ristlõikest läbi üks kulon sekundis. Kui voolu tugevus on i amprit ja vool kestis t sekundit, siis elektrolüüdist läbivoolanud elektri hulk on

$$C = i \cdot t \qquad (2)$$

Asetades C väärtuse valemist (2) valemisse (1), saame

$$m = Z \cdot \frac{i \cdot t}{F} \qquad (3)$$

Lähtudes viimasest valemist ja arvestades, et F on püsiv suurus ($F = 96\,500$ kulonit), võime Faraday seaduse sõnastada järgmiselt:

elektrolüüsil eraldunud aine hulk on võrdeline tema elektrokeemilise ekvivalendiga, voolu tugevusega ja elektrolüüsi kestusega sekundites.

Valem (3) on kohane elektrolüüsialaste arvutuste juures.

Näide. Arvutada seatina hulk, mis eraldub sulatatud seatinakloriidi elektrolüüsil voolu tugevusel 20 amprit ja elektrolüüsi kestusel 30 minutit.

Lahendus. Seatina gramm-ekvivalent $Z = \frac{207{,}2}{2} = 103{,}6$ g, $i = 20$ A, $t = 30$ min $= 1800$ sek., $F = 96\,500$ kulonit. Asetades need andmed valemisse (3), saame:

$$m = \frac{103{,}6 \cdot 20 \cdot 1800}{96\,500} = 38{,}44 \text{ g Pb}$$

§ 9. Elektrivoolu oksüdeeriv-redutseeriv toime. Vaatleme veel kord näiteks sulatatud $MgCl_2$ elektrolüüsi. Magneesiumi katioon Mg^{++} tõmmatakse positiivset laengut omava osakesena katoodile, millel on negatiivne laeng. Katoodil, nagu me teame, luuakse generaatori poolt elektronide ülihulk, mis põhjustab selle elektroodi negatiivse laengu. Magneesiumi ioon saab katoodiga kokku puutudes viimaselt kaks elektroni, mille tõttu ta muutub metalliliseks magneesiumiks, mis koosneb elektriliselt neutraalsetest aatomitest. Tuletame meelde, et aatomi või iooni poolt elektronide juurdevõtmine kujutab enesest redutseerimisprotsessi. Järelikult toimub magneesiumkloriidi elektrolüüsil katoodil tema redutseerimine võrrandi järgi:

$$Mg^{++} + 2e = Mg$$

Kloori ioonid $2Cl^-$ tõmmatakse negatiivset laengut omavate osakestena positiivse pooluse — anoodi — külge, kus nad anna-

vad liigsed elektronid ära ja muutuvad elektriliselt neutraalseteks osakesteks — kloorgaasi (Cl_2) aatomiteks:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2$$

Aatomite või ioonide poolt elektronide äraandmine kujutab enesest oksüdeerimisprotsessi. Järelikult toimub anoodil negatiivselt laetud kloori-ioonide oksüdeerumine kuni neutraalsete aatomiteni.

Käsitletut saab skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

Protsess katoodil:

$$\overset{+2}{Mg} \longrightarrow \overset{0}{Mg}$$

$$\uparrow$$

$$2e$$

redutseerimine

Protsess anoodil:

$$\overset{-1}{2Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2}$$

$$\downarrow$$

$$2e$$

oksüdeerimine

Elektrolüüsil annab katood pidevalt elektrone positiivselt laetud ioonidele (katioonidele), s. t. on redutseerijaks. Samaaegselt võtab anood pidevalt elektrone negatiivselt laetud ioonidelt (anioonidelt) ära, s. t. on oksüdeerija. Elektrivoolu toime on selle juures tugevam kui keemiliste oksüdeerijate ja redutseerijate toime. Niisiis:

elektrivool on katoodil tugevaim redutseerija ja anoodil tugevaim oksüdeerija.

Elektrivoolu redutseerivat toimet katoodil kasutatakse tehnikas rea puhasmetallide saamiseks nende ühenditest. Sel teel näiteks saadakse kaaliumi, naatriumi, kaltsiumi, magneesiumi, alumiiniumi jt. metalle. Tehnikas kasutatakse sageli ka elektrivoolu oksüdeerivat toimet anoodil, näiteks kloori saamiseks (naatriumkloriidist), samuti bertolee soola ($KClO_3$), PbO_2 ja rea teiste ainete saamiseks.

§ 10. Ioonide nomenklatuur ja tähistamine. Seni me märkisime ioonide laenguid miinuste ja plussidega. Vedelates elektrolüütides olevate vabade ioonide tähistamiseks on aga võetud kasutamisele teised märkimisviisid: plusside asemel asetatakse punktid (˙) ja miinuste asemel kriipsud (′). Punktide või kriipsude arv vastab iooni valentsile (laengute arvule). Tähistamise näiteid:

$Fe^{\cdot\cdot}$ — positiivselt kahevalentse raua vaba hüdratiseeritud ioon;
Fe^{+++} — lahustamata aine molekuli koostisse kuuluv positiivselt kolmevalentse raua ioon;
NO_3' — vaba hüdratiseeritud nitraat-ioon;
SO_4'' — lahustamata aine molekuli koostisse kuuluv sulfaat-ioon;
SO_4'' — vaba hüdratiseeritud sulfaat-ioon.

Happejääke — anioone — nimetatakse nii nagu nende hapete soolasid: SO_4'' — sulfaat-ioon; SO_3'' — sulfit-ioon; S'' — sulfiid-ioon; CO_3'' — karbonaat-ioon; Cl' — kloriid-ioon; $C_2H_3O_2'$ — atsetaat-ioon jne.

§ 11. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste. Vesilahuses dissotsieeruvad näiteks naatriumkloriidi molekulid võrrandi järgi:

$$NaCl \rightarrow Na^{\cdot} + Cl' \qquad (1)$$

Naatriumi ja kloriidi ioonid ühinevad osaliselt omavahel ja moodustavad taas mittedissotsieerunud molekule:

$$Na^{\cdot} + Cl' \rightarrow NaCl \qquad (2)$$

mis vee mõjul uuesti lagunevad ioonideks võrrandi (1) kohaselt jne. Analoogiline protsess toimub ka teiste elektrolüütide vesilahustes. Nii on siis ioniseerimisprotsess p ö ö r d u v. Vastavates võrrandites ei kasutata mitte võrdsusmärki, vaid nooli. Naatriumkloriidi ioniseerimise võrrand kujuneks siis järgmiseks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl' \qquad (3)$$

Käsitletust järeldub, et iga elektrolüüdi lahuses on samaaegselt dissotsieerumata molekulid ja selle elektrolüüdi ioniseerimise tulemusena tekkinud üksikud ioonid. Näiteks sisaldab naatriumkloriidi vesilahus samaaegselt NaCl molekule ning $Na^{\cdot}$- ja Cl'-ioone; lämmastikhappe lahus sisaldab HNO_3 molekule, samuti ka $H^{\cdot}$- ja NO_3'-ioone jne.

Elektrolüütide molekulide ja nende poolt vesilahuses moodustatavate ioonide vahel tekib d ü n a a m i l i n e (l i i k u v) tasakaal. Tasakaal ei kujuta enesest rahuolukorda, protsesside puudumist. Vastuoksa, molekulide dissotsieerumise protsess ioonideks ja sellele vastupidine ioonide molekulideks koondumise protsess toimuvad pidevalt. Tasakaaluks nimetatakse sel juhul sellist seisukorda, mille juures ioonideks lagunevate molekulide arv võrdub samal ajal ioonidest tekkivate molekulide arvuga. „Tasakaalu ei saa eraldada liikumisest... Iga tasakaal on vaid suhteline ja ajutine" (E n g e l s, „Looduse dialektika").

Ioonideks lagunenud molekulide arvu suhe lahustunud elektrolüüdi molekulide arvuga väljendub elektrolüüdi i o n i s e e r u m i s e a s t m e s (ehk e l e k t r o l ü ü t i l i s e d i s s o t s i a t s i o o n i a s t m e s).

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmeks nimetatakse arvu, mis näitab, missugune osa lahustunud elektrolüüdi molekulidest on lagunenud ioonideks.

Dissotsiatsiooni astet tähistatakse tähega α ja väljendatakse sageli protsentides, s. o. ära näidates, mitu molekuli sajast on lahuses lagunenud ioonideks. On selge, et ioniseerumisastme arvuline suurus asub 0 (kui vabu ioone lahuses ei ole, nagu mitte-elektrolüütidel) ja 100% vahel (kui ei ole terveid molekule — kõik nad on ioonideks lagunenud).

Elektrolüütide vesilahuste (2. liigi juhtide) elektrijuhtivuse olemusest järeldub otseselt, et ta on seda suurem, mida rohkem ioone sisaldub lahuses. Teiselt poolt on ka van't Hoff'i ja Raoult'i seadustest kõrvalekaldumised seda suuremad, mida suuremal määral on elektrolüüdi molekulid dissotsieeritud. Uurides neid suurusi (elektrijuhtivust ja lahuse osmootset rõhku), võib katselisel teel dissotsiatsiooni astme kindlaks määrata.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmele mõjuvad järgmised tegurid: 1) lahusti iseloom, 2) lahustatava aine iseloom, 3) lahuse kontsentratsioon ja 4) temperatuur.

1. Lahusti iseloomu mõju. Eespool märkisime, et elektrolüütide ioniseerimise protsessis etendab suurt osa lahusti iseloom. Tavaliste lahustite hulgas omab vesi suurimat dissotsieerimisvõimet. See on tingitud tema suurest dielektrilisest konstandist, samuti aga ka tema molekuli dipoolsest iseloomust. Näiteks dissotsieeruvad HCl molekulid vesilahuses hästi ioonideks ($HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$). Sama aine molekulid aga bensoolis praktiliselt ei lagune üksikuteks ioonideks (HCl bensoolis ioniseerumise aste on 0). Ka teised ained, mis vesilahuses dissotsieeruvad hästi vabadeks ioonideks, peaaegu ei dissotsieeru sellistes lahustites nagu atsetoon, piiritus, bensool, toluool jne.

2. Lahustatava aine iseloomu mõju. Mitmesugused ained, mis on lahustatud samas lahustis (näiteks vees), ei dissotsieeru kaugeltki ühesugusel määral. Näiteks suhkru molekulid (aine on vees hästi lahustuv) ei lagune vabadeks hüdratiseeritud ioonideks. Selle aine ioniseerumise aste on null. Suhkur on mitte-elektrolüüt. Ka teised mitte-elektrolüüdid, nagu alkohol, glütseriin, atsetoon, glükoos jne., ei lagune lahustes ioonideks. Ka mitmesugused elektrolüüdid ei ioniseeru ühesuguselt. Näiteks soolhape ioniseerub samades temperatuuritingimustes ja sama kontsentratsiooni puhul palju suuremal määral kui äädikhape. Lk. 221 toodud tabelis on antud mitmesuguste elektrolüütide normaalsetes ja detsinormaalsetes lahustes ioniseerumise aste. Selle tabeli andmed näitavad, et ühesuguse kontsentratsiooniga lahustes ioniseeruvad mitmesugused ained erisuguselt.

Hapete, aluste ja soolade vesilahustes dissotsieerumise aste temperatuuril 18° C.

Elektrolüüt ja temast dissotsieerumisel tekkivad ioonid	Dissotsiatsiooni aste	
	normaal-lahustes	detsinor-maallahustes
1. Happed		
$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$	78	92
$HBr \rightleftarrows H^{\cdot} + Br'$	—	92
$HJ \rightleftarrows H^{\cdot} + J'$	—	92
$HF \rightleftarrows H^{\cdot} + F'$	—	8,5
$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3'$	82	92
$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$	51	58
$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$	—	0,07
$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$	—	0,17
$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2'$	0,4	1,3
$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'$	—	27
$H_2SO_3 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_3''$	—	34
$HCN \rightleftarrows H^{\cdot} + CN'$	—	0,01
2. Alused		
$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$	73	91
$KOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH'$	77	91
$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2OH'$	—	77
$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$	0,4	1,3
3. Soolad		
$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$	67	84
$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$	75	86
$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + Cl'$	—	85
$AgNO_3 \rightleftarrows Ag^{\cdot} + NO_3'$	—	81
$KNO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + NO_3'$	64	83
$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + SO_4''$	53	72,2
$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$	—	40
$NaC_2H_3O_2 \rightleftarrows Na^{\cdot} + C_2H_3O_2'$	53	79
$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + SO_4''$	45	69
$MgCl_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2Cl'$	—	76,5
$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + SO_4''$	—	44,9
$ZnCl_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl'$	—	73
$ZnSO_4 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + SO_4''$	—	40

Ioniseerumisastme järgi jaotatakse elektrolüüdid tugevateks ja nõrkadeks. Tugevatel elektrolüütidel on suur elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste ja nõrkadel väike. Tabel näitab, et kõik soolad on tugevad elektrolüüdid, sellised ained aga, nagu äädikhape ja ammooniumhüdroksüüd, nõrgad.

3. Lahuse kontsentratsiooni mõju. Lahuse lahjendamisel tõuseb ioniseerumisaste. Näiteks kontsentreeritud väävelhappe (95%-lise) dissotsiatsiooni aste on 1%. Normaallahuses aga on sama hape dissotsieerunud 51%, detsinormaalses lahuses 58%. Lahuse lahjendamise mõju dissotsiatsiooniastmele selgub tabeli andmetest (normaallahuse ja detsinormaallahuse kohta käivate andmete võrdlemisel). Tugeval lahjendamisel võib dissotsieerumine tõusta kuni 100%-ni. Niisiis ei ole väga lahjendatud elektrolüütide lahustes praktiliselt enam terveid molekule; esinevad ainult vabad hüdratiseeritud ioonid, mis tekkisid elektrolüüdi molekulide täieliku ioniseerumise tulemusena.

4. Temperatuuri mõju. Temperatuuri tõusuga tõuseb ka enamiku elektrolüütide dissotsiatsiooni aste. See avaldub muuseas ka selles, et temperatuuri tõusuga tõuseb elektrolüütide lahuste elektrijuhtivus ja takistus langeb.

§ 12. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon. Mõningate hapete ioniseerumise võrrandite võrdlemisel nähtub, et iga happe paratamatu osana esinev vesinik (happe vesinik) eraldub dissotsiatsioonil katiooni näol ($H^{\cdot}$).

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$
$$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3'$$
$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$$

Järelikult on hape selline keemiline ühend, mis annab vesilahuses vesiniku ioone ($H^{\cdot}$) [1]. Hapete üldised omadused (maitse, toime lakmusesse, reageerimine metallidega jne.) on tingitud just vabadest hüdratiseeritud vesiniku-ioonidest. Kõik happejäägid on anioonid (Cl', NO_3', SO_4'', PO_4''', AsO_4''' jne.).

On kindlaks tehtud, et mitmealuselised happed ei eralda vesiniku ioone korraga, vaid järk-järgult (järkjärguline dissotsiatsioon), mis on tingitud üksikute vesiniku ioonide ebaühtlasest sideme tugevu-

[1] Nagu käesoleval ajal on välja selgitatud, on vesiniku katioon $H^{\cdot}$ vesilahuses ühendatud ühe veemolekuliga ja moodustab kompleks-iooni $H_3O^{\cdot}$. Seda iooni nimetatakse hüdroksooniumiks. Temast eraldamiseks nimetatakse üksikut (hüdratiseerimata) vesiniku iooni prootoniks.

sest happe molekulis. Näiteks fosforhappes (H_3PO_4) eraldub kolmest vesinikuioonist kõige kergemini üks ja see hape dissotsieerub suuremalt jaolt järgmise võrrandi kohaselt:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4' \qquad (1)$$

Divesinikfosfaat-ioonid H_2PO_4' dissotsieeruvad edasi:

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4'' \qquad (2)$$

kuid see protsess avaldub nõrgemini kui (1). Lõpuks vesinikfosfaat-ioonid dissotsieeruvad veelgi:

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4''' \qquad (3)$$

kuid veelgi nõrgemalt. Nii on fosforhappe vesilahuses dissotsieerumata molekulide H_3PO_4 kõrval ioonid H_2PO_4' (suurim arv), HPO_4'' ja PO_4''' (vähim arv). Fosforhappe ioniseerumise sellise iseärasusega on seotud asjaolu, et ta moodustab kõige kergemini hapusid soolasid, näiteks KH_2PO_4 (kaaliumdivesinikfosfaat), $CaHPO_4$ (kaltsiumvesinikfosfaat) jne.

Lahustuvate aluste dissotsieerumise võrrandite võrdlemisel nähtub, et hüdroksüül, mis on iga aluse paratamatu osa, viimaste dissotsieerumisel vesilahustes muutub aniooniks:

$$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$$

$$KOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH'$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

Metallid aga ja metallitaolised rühmad (nagu $NH_4^{\cdot}$) moodustavad katioone. Rida leeliste ühiseid omadusi on tingitud vaba hüdratiseeritud hüdroksüül-iooni OH' olemasolust nende vesilahustes.

Leelised, mis sisaldavad mitut hüdroksüülrühma, dissotsieeruvad järk-järgult, näiteks:

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows BaOH^{\cdot} + OH'$$

$$BaOH^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + OH'$$

Kui lahuses on $H^{\cdot}$-ioonide ülihulk, siis ütleme, et lahusel on happeline reaktsioon. OH'-ioonide ülihulk aga põhjustab lahuse leelisest reaktsiooni.

Soolade dissotsieerumisel moodustavad metallid ja metallitaolised rühmad katioone ning metalloidid ja happejäägid anioone. Näiteks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

$$Ca(NO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2NO_3'$$

$$(NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows 2NH_4^{\cdot} + SO_4''$$

$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4''$$

Kaksiksoolade dissotsieerumisel eralduvad mõlemad metallid katioonidena. Näiteks maarja [$KAl(SO_4)_2$] dissotsieerumine kulgeb järgmise võrrandi kohaselt:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + Al^{\cdot\cdot\cdot} + 2SO_4''$$

Niinimetatud komplekssoolade dissotsieerumisel kuulub üks metall kompleksanjooni koostisse. Komplekssoolade hulka kuuluvad näiteks veresoolad. Nende soolade dissotsiatsioon vesilahustes toimub võrrandite järgi:

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows 4K^{\cdot} + Fe(CN)_6''''$$

$$K_3Fe(CN)_6 \rightleftarrows 3K^{\cdot} + Fe(CN)_6'''$$

$Fe(CN)_6''''$ ja $Fe(CN)_6'''$ on *kompleks*-anioonid. Võivad esineda ka kompleks-katioonid. Kompleks-ioonid asetatakse sageli kandilistesse sulgudesse, näiteks $K_4[Fe(CN)_6]$.

§ 13. Hapete ja aluste keemiline aktiivsus (tugevus). Võrdleme kahte hapet: soolhapet (HCl) ja äädikhapet ($HC_2H_3O_2$). Nagu valemitest nähtub, sisaldavad mõlema happe gramm-molekulid võrdse hulga happe vesinikku (ühe gramm-aatomi). Mõlemad happed dissotsieeruvad ühesuguste võrrandite järgi:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$

$$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2'$$

Tegelikkus aga näitab, et äädikhape on tunduvalt väiksema keemilise aktiivsusega kui soolhape, milles on kerge veenduda, jälgides näiteks nende reaktsioone metallidega. Äädikhape reageerib märksa vähem energiliselt kui soolhape. Samal ajal on soolhappe lahusel palju suurem elektrijuhtivus, ta omab suuremat osmootset rõhku kui äädikhape jne. Kõik see räägib sellest, et soolhape on palju rohkem dissotsieerunud kui äädikhape (vt. tabelit lk. 221).

Hapete ja leeliste keemilise aktiivsuse võrdlemine nende ioniseerumisastmega viib järeldusele, et nimetatud omaduste vahel on otsene seos:

1. *Hapete ja leeliste tugevus (keemiline aktiivsus) oleneb nende dissotsiatsiooniastmest.*
2. *Mida suurem on hapete või leeliste dissotsiatsiooniaste, seda aktiivsemad on nad keemiliselt.*

Happe keemilist aktiivsust põhjustab ainult kineetiliselt vaba hüdratiseeritud iooni seisundis olev vesinik. Vastavalt sellele omavad ka leeliste keemilise aktiivsuse suhtes tähtsust ainult vabad hüdratiseeritud hüdroksüül-ioonid OH'.

Happe lahuse ruumalaühikus sisalduvat üldist happe vesiniku hulka nimetatakse üldiseks ehk tiitritavaks lahuse happesuseks. Kõikide hapete normaallahuste tiitritav happesus on ühesugune: ta moodustab 1 g happe vesinikku 1 liitris lahuses. Vabade vesiniku ioonide hulk (grammides liitri kohta) moodustab lahuse aktiivse happesuse.

Kasutades lk. 221 toodud tabelit võib arvutada antud happe lahuse aktiivset happesust. Näiteks sisaldab HCl normaallahus 1 g happe vesinikku. Sellest hulgast on 78% ioonidena. Järelikult on nimetatud soolhappe aktiivne happesus 0,78 g H' lahuse liitri kohta.

Võrdleme mõningate hapete normaallahuste aktiivset ja tiitritavat happesust.

Hape	Happe 1 *n* lahuse happesus (vesiniku katiooni g-ioonides 1 liitri kohta)	
	Tiitritav (üldine)	Aktiivne
Soolhape (HCl)	1	0,78
Lämmastikhape (HNO_3) . . .	1	0,82
Väävelhape (H_2SO_4)	1	0,51
Fluorvesinikhape (HF) . . .	1	0,07
Äädikhape ($HC_2H_3O_2$) . . .	1	0,004

Vesiniku ioonide kontsentratsioon on soolhappe lahuses tunduvalt suurem kui äädikhappes. Sellega seletub ka HCl suurem keemiline aktiivsus.

Dissotsiatsiooniastme järgi jagunevad kõik happed järgmistesse rühmadesse.

1. Tugevad happed. Nende dissotsiatsioon detsinormaalses lahuses ületab 50%. Need on keemiliselt kõige aktiivsemad happed: HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4 jt.

2. Keskmise tugevusega happed. Nende hapete dissotsiatsioon detsinormaalses lahuses on 10—50%. Siia kuuluvad H_3PO_4, H_2SO_3 jt.

3. Nõrgad happed. Nende hapete dissotsiatsioon detsinormaalses lahuses on alla 10%. H^+-ioonide kontsentratsioon on väike ja selle tõttu on need happed keemiliselt väheaktiivsed. Nõrkade hapete hulka kuuluvad $HC_2H_3O_2$, H_3BO_3, HCN, H_2CO_3 jne.

Analoogiliselt hapetele jagunevad ka alused tugevateks [NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ jt.] ja nõrkadeks (näiteks ammooniumhüdroksüüd — NH_4OH).

Vesiniku ioonide kontsentratsioon omab suurt tähtsust bioloogias, tehnikas, põllumajanduses jne. Taimed elavad normaalselt ainult mullavedeliku vesinikioonide teatud kontsentratsiooni juures, kusjuures see kontsentratsioon on erinevatele taimedele erinev. Üldiselt on need kontsentratsioonid väikesed. Nii näiteks on parimaks H^+-ioonide kontsentratsiooniks talinisule umbes $2 \cdot 10^{-8}$ g liitri kohta rukkile umbes $1 \cdot 10^{-5}$ g liitri kohta jne. Vesiniku ioonide kontsentratsiooni tunduva kõrvalekaldumise puhul nimetatud suurustest taim hävib. Mullavedeliku happesuse vastu kõige tundlikumate taimede hulka kuuluvad juurviljad (kaalikas, porgand jt.), nisu, punane ristik jt. Vastupidi, sellised taimed nagu kartul, kaer, lupiin jt. on mulla happesuse vastu suhteliselt vähetundlikud. Mikroorganismide tegevus reguleerib teatud ulatuses vesiniku ioonide kontsentratsiooni. See on suure tähtsusega terve kompleksi bakteriaalsete protsesside suhtes (muuhulgas ka surnud orgaanilise aine mineralisatsioon'le). Rida tehnikas kasutatavaid biokeemilisi protsesse on samuti tihedalt seotud H^+-ioonide kontsentratsiooni suurusega (näiteks leivaküpsetamine, nahaparkimine, õlle ja juustu valmistamine jne.).

Loomade veres ja maomahlas on vesiniku ioonide kontsentratsioonil samuti teatud suurus. Haigestumisel see suurus mõnikord järsult muutub. Kalad võivad vees elada ainult vesiniku ioonide teatud kontsentratsiooni piirides jne.

Et vesiniku ioonide kontsentratsioon avaldub enamikul praktikas esinevatel juhtudel väga väikese murruna, siis tegi Sõrensen ettepaneku neid kontsentratsiooni suurusi väljendada leppelistes ühikutes. Selliseks leppeliseks ühikuks ta soovitab võtta vesiniku ioonide kontsentratsiooni logaritmi vastupidise märgiga. Seda suurust nimetatakse vesinik-eksponendiks ja teda tähistatakse pH-ga. Näiteks H^+-ioonide kontsentratsioon, mis on võrdne $2 \cdot 10^{-8}$ g/l, annab logaritmimisel

$$\log 2 \cdot 10^{-8} = \log 2 + \log 10^{-8} = 0{,}3 + (-8) = -7{,}7$$

Muutes märgi vastupidiseks saame pH = 7,7.

Vesinik-eksponendi mõiste definitsioonist järgneb, et happesuse tõusuga pH väheneb ja vastupidi. Näiteks on HCl normaallahuse H^+-ioonide kontsentratsioon 0,78 g/l, mis vastab pH = 0,1; äädikhappe normaallahuse jaoks saame vesiniku ioonide kontsentratsiooni $4 \cdot 10^{-3}$ g/l, millele vastab pH = 2,4.

§ 14. **Ioniseerumiskonstant.** Elektrolüüt, mille koostise märgime leppeliselt MA-ga, moodustab vesilahuses aniooni A′ ja katiooni M·. Selle elektrolüüdi pöörduva protsessi võrrand on

$$MA \rightleftarrows M^{\cdot} + A'$$

Protsessi ($MA \rightarrow M^{\cdot} + A'$) kiirus oleneb aine MA kontsentratsioonist. Tähistades selle protsessi kiirust v_1-ga ja elektrolüüdi molaarset kontsentratsiooni [MA]-ga, saame

$$v_1 = k_1 \cdot [MA] \tag{1}$$

kus k_1 on antud elektrolüüdi iseloomust olenev kiiruse konstant. Ta kujutab enesest antud elektrolüüdi dissotsiatsiooni kiirust kontsentratsioonil

$$[MA] = 1 \text{ g-mol/liitris}$$

Vastupidise protsessi ($M^{\cdot} + A' \rightarrow MA$) kiirus oleneb $M^{\cdot}$- ja A′-ioonide kontsentratsioonist. Tähistades seda kiirust v_2-ga ja ioonide $M^{\cdot}$ ja A′ kontsentratsiooni (gramm-ioonides [1] lahuse liitri kohta) vastavalt $[M^{\cdot}]$ ja [A′], võime kirjutada:

$$v_2 = k_2 \cdot [M^{\cdot}]\ [A'] \tag{2}$$

kus k_2 on vastupidise protsessi konstant. Ta oleneb ioonide iseloomust ja võrdub sel'e kiirusega, mi'lega tekivad dissotsieerumata molekulid MA ioonidest $M^{\cdot}$ ja A′ tingimusel, kui

$$[M^{\cdot}] = [A'] = 1 \text{ g-ioon/liitris}$$

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni protsessides muutuvad v_1 ja v_2 väga kiiresti võrdseks. Seejuures saabub nn. i o o n i l i n e t a s a k a a l. Sel juhul $v_1 = v_2$. Järelikult

$$k_1 \cdot [MA] = k_2 \cdot [M^{\cdot}]\ [A'] \tag{3}$$

kust saame

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[M^{\cdot}]\,[A']}{[MA]} \tag{4}$$

Kahe konstandi suhe $\frac{k_1}{k_2}$ on samuti konstant. See on elektrolüüdi ioniseerumise konstant. Teda tähistatakse K ($K = \frac{k_1}{k_2}$). Asetades tema väärtuse valemisse (4) saame:

$$\frac{[M^{\cdot}]\,[A']}{[MA]} = K \tag{5}$$

Ioniseerumiskonstant K näitab, et ioonide kontsentratsioonide korrutise suhe antud elektrolüüdi dissotsieerumata molekulide kontsentratsiooniga on püsiv suurus, mis ei olene elektrolüüdi lahuse kontsentratsioonist. Ta oleneb temperatuurist.

---

[1] Gramm-ioon on iooni kaaluline hulk, mis arvuliselt võrdub selle iooni kaaluga hapnikühikutes. Näiteks sulfaaat-ioon SO_4'' kaalub $32 + 16 \cdot 4 = 96$ h.-ü.; SO_4'' gramm-ioon kaalub 96 g; vesiniku gramm-ioon kaalub 1 g jne.

Näide. Äädikhape ($HC_2H_3O_2$) ioniseerub järgmise võrrandi kohaselt:

$$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2'$$

Selle happe ioniseerumise konstant on:

$$K = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [C_2H_3O_2']}{[HC_2O_3H_2]} = 1{,}86 \cdot 10^{-5} \text{ (temperatuuril 25° C)} \qquad (6)$$

See tähendab, et temperatuuril 25° C on mistahes äädikhappelahuse kontsentratsiooni puhul ioonide $H^{\cdot}$ ja $C_2H_3O_2'$ kontsentratsioonide korrutise suhe dissotsieerumata $HC_2H_3O_2$ molekulide kontsentratsiooniga $1{,}86 \cdot 10^{-5}$.

Ioniseerumiskonstant K on nõrkadele elektrolüütidele iseloomulik suurus: iga nõrk hape ja nõrk alus omavad oma kindlat ioniseerumiskonstanti. Tugevatele hapetele ja alustele ei ole ioniseerumiskonstant iseloomulik.

Ioniseerumiskonstant tuletatakse katseliste andmete põhjal. Kui on teada ioniseerumiskonstant, siis saab arvutada ioonide kontsentratsiooni.

Näide. Leida vesiniku ioonide kontsentratsioon ja pH äädikhappe detsinormaalses lahuses.

Lahendus. Tähistame otsitava $H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsiooni gramm-ioonides liitri kohta tähega x, s. t. $[H^{\cdot}] = x$. Niisama suur on ka $C_2H_3O_2'$-ioonide kontsentratsioon, s. t. $[C_2H_3O_2'] = x$. Dissotsieerumata $HC_2H_3O_2$ molekulide kontsentratsioon, s. t. $[HC_2H_3O_2] = 0{,}1 - x$ g-moli/liitris. Asetades need suurused valemisse (6) saame:

$$K = \frac{x \cdot x}{0{,}1 - x} = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$$

Võrreldes 0,1-ga on x-i suurus üsna väike. See võimaldab meil suurt viga tegemata nimetajast x-i kõrvaldada, mille järel saame:

$$\frac{x^2}{0{,}1} = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$$

Lahendades viimase võrrandi leiame, et $x = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ gramm-ooni/l = $= 1\,36 \cdot 10^{-3}$ g/l.

Nii on vesiniku ioonide kontsentratsioon äädikhappe detsinormaalses lahuses $[H^{\cdot}] = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ g/l. Siit saame selle lahuse jaoks:

$$pH = -\log [H^{\cdot}] = -\log 1{,}36 \cdot 10^{-3} = 2{,}9$$

§ 15. Amfoteersus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt. IX peatüki §-s 15 märkisime, et alumiiniumhüdroksüüd toimib alusena hapetega neutraliseerimisreaktsiooni astudes:

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

ja alustega reageerides avaldab happe omadusi, moodustades alumiiniumhappe soolasid — aluminaate:

$$\underset{\text{alumiinium-hüdroksüüd}}{H_3AlO_3} + 3NaOH = \underset{\text{naatrium-aluminaat}}{Na_3AlO_3} + 3H_2O$$

Hüdroksüüde, mis samaaegselt on aluseliste ja happeliste omadustega, nimetatakse, nagu teame, amfoteerseteks.

Amfoteersuse olemuse selgitamine elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt seisneb järgmises. Alumiiniumhüdroksüüd on vees vähe lahustuv aine. Siiski teatud osa, kuigi väga väike, temast lahustub. Selle lahustunud osa molekulid dissotsieeruvad kahes erinevas suunas. Osa neist laguneb ioonideks $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $3OH'$, teine osa aga ioonideks $3H^{\cdot}$ ja AlO_3'''. Skemaatiliselt võib seda kujutada järgmiselt:

$$3H^{\cdot} + AlO_3''' \underset{\text{lahus}}{\lesssim} Al(OH)_3 \lesssim Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH'$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$Al(OH)_3$$

sade

Alumiiniumhüdroksüüdi lahuses olevad molekulid, samuti ka iga tekkinud ioon küllastavad lahust ja on liikuvas tasakaalus.

Kui alumiiniumhüdroksüüdi mõjustada leelistega, siis sellega tuuakse lahusesse tunduv hulk OH'-ioone. See rikub tasakaalu (1) ja sunnib dissotsiatsiooni kulgema uute vesiniku ioonide tekkimise suunas, mis omakorda vähendab dissotsieerumata $Al(OH)_3$ molekulide arvu lahuses. Selle tulemusena lahustub sade ning tekivad vesi ja sool (aluminaat).

Alumiiniumhüdroksüüdi mõjustamisel happega rikutakse tasakaalu (2): happe poolt lahusesse toodavad $H^{\cdot}$-ioonid seovad OH'-ioone, mis olid tekkinud lahustunud $Al(OH)_3$ molekulide dissotsieerumisel. See sunnib alumiiniumhüdroksüüdi dissotsiatsiooni kulgema uute OH'-ioonide tekkimise suunas, mis lõpptulemusena viib samuti sademe lahustumiseni ja teiste reaktsiooni saaduste tekkimiseni (vesi ja juurdelisatava happe alumiiniumsool).

Analoogiliselt seletub ka teiste elementide (kroomi, tsingi, tina, seatina jt.) hüdroksüüdide amfoteersus.

§ 16. Hüdroksüüdid ja nende dissotsiatsioon. IX peatüki §-s 16 märkisime, et happeid, aluseid ja amfoteerseid hüdroksüüde võib vaadelda elementide hüdroksüüdidena. Nende koostist võib väljendada ühise üldise valemiga $\overset{+x}{R}(OH)_x$, kus R on üks või teine element, x — tema valents. Antud hüdroksüüdi kuulumine hapete või aluste hulka oleneb sellest, missugusteks ioonideks ta dissotsieerub vesilahuses. Kui tekivad vabad hüdratiseeritud vesiniku katioonid $H^{\cdot}$, siis on ta hape. Kui aga vesilahuses tekivad vabad hüdroksüül-ioonid OH', siis on tegemist alusega. Kui

aga hüdroksüüd eraldab samaaegselt nii katioone H· kui ka anioone OH′, siis on ta amfoteerne. Neid ioniseerumistüüpe võime skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

Aluseline ioniseerumistüüp . . . . . $R{:}OH \rightleftarrows R^{\cdot} + OH'$
Happeline ioniseerumistüüp . . . . . $RO{:}H \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$
Amfoteerse hüdroksüüdi ioniseerumine . . $R^{\cdot} + OH' \rightleftarrows ROH \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$

Kui side R ja O vahel on O ja H vahelisest sidemest tugevam, siis eralduvad dissotsiatsioonil ainult H·-ioonid (happeline ioniseerumistüüp). Kui aga side R ja O vahel on O ja H vahelisest sidemest nõrgem, siis eralduvad dissotsieerumisel OH′-ioonid. Kui R ja O vaheline side on umbes niisama tugev kui O ja H vaheline side, siis tekivad hüdroksüüdi lahuses samaaegselt nii H·-ioonid kui ka OH′-ioonid (amfoteerne ioniseerumistüüp).

Missugustest põhjustest on tingitud hüdroksüüdide dissotsiatsiooni iseloom? Mispärast üks hüdroksüüd eraldab vesilahuses vesiniku katioone, teine — hüdroksüül-anioone ja kolmas — nii ühtesid kui ka teisi? Sellele annab vastuse Kosseli teooria (1916). Kossel lähtub sellest lihtsustatud kujutlusest, et elemendi ioonid on sarnased elektriliselt laetud kuulikestega. Selliste osakeste vastastikuse mõjustamise aluseks võtab ta Coulomb'i seaduse, mille järgi laengute vahel mõjuv jõud f on võrdeline nende laengute suurusega ja pöördvõrdeline nendevahelise kauguse ruuduga:

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$$

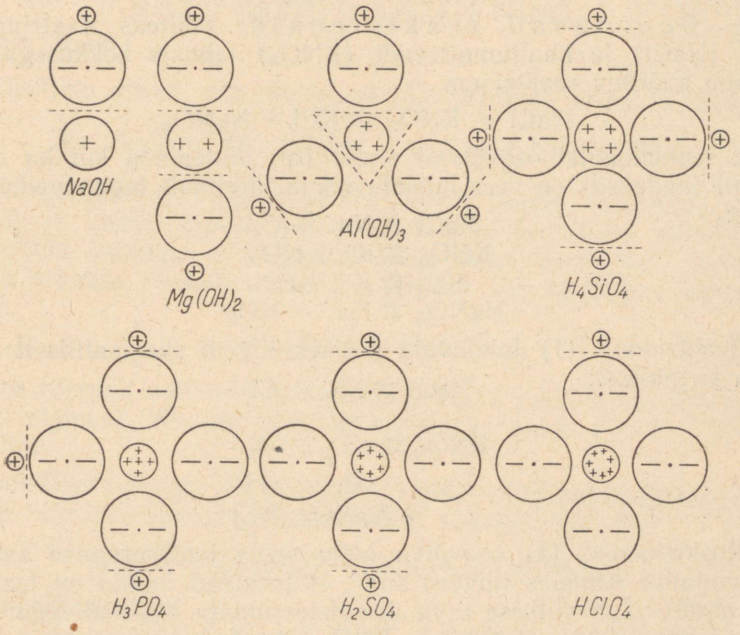
Kossel arvab, et hüdroksüüdi dissotsiatsiooni iseloom oleneb peamiselt R-iooni laengu suurusest ja tema raadiusest: hüdroksüüdi molekulides tugevneb side R ja O vahel R-iooni laengu suurenemisel või tema raadiuse vähenemisel; sellega samaaegselt suureneb ka samanimelise elektriga laetud ioonide R+ ja H+ üksteisest eemaletõukumine.

Võrdleme R-iooni mõõteid ja laenguid, mis sisalduvad mitmesuguste elementide hüdroksüüdides:

Hüdroksüüdi valem	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
R-iooni laeng	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
R-iooni raadius (Å)	0,98	0,78	0,57	0,39	0,35	0,30	0,26

Naatriumi ioonil on vähim laeng ja suurim mõõde. Seoses sellega on NaOH molekulis side Na ja O vahel vähem püsiv kui side O ja H vahel ja see hüdroksüüd dissotsieerub aluselise tüübi $NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$ järgi. Magnee-

siumi iooni mõõted on väiksemad ja tema laeng suurem. Järelikult $Mg(OH)_2$ molekulides hapniku ioonid tõmbuvad magneesiumi iooni külge tugevamini kui naatriumi iooni külge naatriumhüdroksüüdis; selle tõttu on OH′-ioonide eraldamise võime väiksem: $Mg(OH)_2$ on nõrgem alus kui NaOH. See on kujutatud joonisel 59. Punktiirjooned näitavad, missugusel kohal toimub hüdroksüüdi molekuli katkemine dissotsiatsioonil. Alumiiniumi ioonil on veel suurem laeng ja väiksem raadius. Al + + + ja O vaheline side on Mg ja O vahelisest sidemest tugevam. Peale selle annab ennast siin tunda Al + + +- ja H+-ioonide üksteist



Joon. 59. Hüdroksüüdide dissotsiatsioon.

eemaletõukav toime. Nii on alumiiniumhüdroksüüdis sideme tugevus Al + + + ja O vahel peaaegu sama nagu H ja O vahel. Selle tõttu dissotsieerub $Al(OH)_3$ samaaegselt nii happelise kui ka aluselise tüübi järgi: $3H^{\cdot} + AlO_3''' \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH'$. Tuleb märkida, et ioniseerumine nii ühe kui ka teise tüübi järgi ei ole kuigi suur. Järgmistel hüdroksüüdidel seoses R-iooni laengu suurenemisega ja raadiuse vähenemisega, samuti ka kesk-iooni eemaletõukava mõju kasvamisega $H^{\cdot}$-ioonile muutub side R ja O vahel niivõrd tugevaks, et hüdroksüül-ioonide eraldumine ei ole enam võimalik. Vastupidi, vesiniku ioonide eraldumine muutub järjest kergemaks: Si, P, S ja Cl dissotsieeruvad

happelise tüübi järgi (eraldavad vesinikku), kusjuures kasvab ka hapete tugevus: H_4SiO_4 on nõrk hape, H_3PO_4 — keskmise tugevusega hape, H_2SO_4 ja $HClO_4$ — tugevad happed.

§ 17. Ioonreaktsioonid ja -võrrandid. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt kulgevad hapete, aluste ja soolade vahelised reaktsioonid vesilahustes ioonide vahel, milledeks lagunevad nende ainete molekulid.

Vaatleme sellelt seisukohalt mõningaid reaktsioonitüüpe.

1. P ö ö r d u v a d r e a k t s i o o n i d. Näiteks naatriumkloriidi (NaCl) ja kaaliumnitraadi (KNO_3) lahuste kokkusegamisel toimub pöörduv reaktsioon:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows KCl + NaNO_3 \qquad (1)$$

Kõik reaktsioonist osavõtvad ained (nii lähteained kui ka reaktsiooni saadused) on vees lahustuvad ja järelikult lagunevad ioonideks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$
$$KNO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + NO_3'$$
$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$$
$$NaNO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + NO_3'$$

Reaktsioonil (1) toimuvaid protsesse võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$\begin{array}{ccc} NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} & + & Cl' \\ & + & + \\ KNO_3 \rightleftarrows NO_3' & + & K^{\cdot} \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ NaNO_3 & & KCl \end{array} \qquad (2)$$

Reaktsioonist (1) osavõtva nelja soola ioniseerumise aste on lahjendatud lahustes niivõrd suur, et tekkivad ioonid on tasakaalus ainult väga väikese arvu dissotsieerumata molekulidega. Selle tõttu võime ütelda, et NaCl ja KNO_3 lahuste kokkuvalamisel ioonilisest seisukohast vaadatuna reaktsiooni ei toimu. Selgub, et sellistel juhtudel puudub reaktsiooni soojuslik efekt. Kui selline lahus välja aurutada, siis saame nelja soola segu.

2. S a d e s t a m i s r e a k t s i o o n. Midagi muud võib täheldada naatriumkloriidi ja hõbenitraadi kokkuvalamisel. Selle juures toimuvaid reaktsioone võime skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$\begin{array}{ccc} NaCl \rightarrow Na^{\cdot} & + & Cl' \\ & + & + \\ AgNO_3 \rightarrow NO_3' & + & Ag^{\cdot} \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow \\ NaNO_3 & & AgCl \end{array}$$

Hõbeda ioonid moodustavad kloori ioonidega hõbekloriidi molekulid. See aine peaaegu ei lahustu vees ja langeb sademena välja. Hõbeda ja kloori ioonid lahkuvad seega lahusest. Selle tulemusena nõrgeneb pöörduv reaktsioon selle võrra, et ta praktiliselt ei oma mingisugust tähtsust. Niisugusel juhul lagunevad kõik $AgNO_3$ ja NaCl molekulid ioonideks, $Ag^{\cdot}$-ioonid ühinevad Cl'-ioonidega ja reaktsioon

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3 \qquad (3)$$

kulgeb lõpuni.

Käsitletu alusel võib võrrandit (3) kirjutada ioonilisel kujul:

$$Na^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = AgCl\downarrow + Na^{\cdot} + NO_3' \qquad (4)$$

Võrrandist (4) nähtub, et reaktsioon toimus tegelikult ainult hõbeda ja kloori ioonide vahel. Ülejäänud ioonidega mingisuguseid olulisi muutusi ei toimunud. Selle tõttu võime $Na^{\cdot}$- ja NO_3'-ioonid arvesse võtmata jätta ja võrrandi (4) kirjutada järgmisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl\downarrow \qquad (5)$$

See võrrand väljendabki $AgNO_3$ ja NaCl vahel toimunud reaktsiooni olemust. Võrrand (3) on molekulaarne ja võrrand (5) — iooniline.

Iooniline võrrand (5) näitab, et mistahes hõbeda lahustuv sool annab mistahes kloriidiga hõbekloriidi sademe. Näiteks:

1) $$CaCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + Ca(NO_3)_2$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Ag^{\cdot} + 2Cl' = 2AgCl\downarrow$$

2) $$AgNO_3 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_3$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl\downarrow \text{ jne.}$$

Nii on võrrand (5) rea ainete vaheliste reaktsioonide olemuse väljendajaks, kui need ained sisaldavad $Ag^{\cdot}$- ja Cl'-ioone ja reaktsiooni tulemuseks on AgCl sademe tekkimine. Täielikku analoogiat täheldame ka mistahes teiste ainete reaktsioonidel, kui nad moodustavad ioone, mis ühinevad väljasadestuvaks aineks (näiteks $Ba^{\cdot\cdot}$ ja SO_4'', $Ca^{\cdot\cdot}$ ja CO_3'' jne.).

Eeltoodust järgneb, et lahustumatuid aineid moodustavad ioonid ei saa tunduvas kontsentratsioonis üksteise kõrval lahuses eksisteerida.

3. Gaasi tekkimine. Kui mingisugust karbonaati mõjustada mingisuguse happega, siis tekib süsihappegaas (CO_2), näiteks:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow \quad (1)$$

Võrrandi (1) saame kirjutada ioonilisel kujul:

$$2Na^{\cdot} + CO_3'' + 2H^{\cdot} + 2Cl' = 2Na^{\cdot} + 2Cl' + H_2O + CO_2\uparrow \quad (2)$$

Kõrvaldades võrrandi vasakult ja paremalt poolelt ühesugused ioonid, saame ioonilise võrrandi järgmisel kujul:

$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + CO_2\uparrow \quad (3)$$

See võrrand näitab, et mistahes happe toimel mistahes karbonaadisse toimub süsihappegaasi eraldumine ja tekib vesi.

Ammooniumsoolade reageerimisel leelistega (soojendamisel) eraldub ammoniaak, näiteks:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3\uparrow \quad (1)$$

$$NH_4^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O + NH_3\uparrow \quad (2)$$

$$NH_4^{\cdot} + OH' = H_2O + NH_3\uparrow \quad (3)$$

Viimane võrrand näitab, et mistahes leelise toimel mistahes ammooniumsoolasse toimub gaasilise ammoniaagi tekkimine.

4. Neutraliseerumisreaktsioon. Neutraliseerumisreaktsioon seisneb selles, et happe reageerimisel alusega tekivad sool ja vesi, näiteks:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \quad (1)$$

HCl, NaOH ja NaCl dissotsieeruvad kõik ioonideks. Vesi praktiliselt ei dissotsieeru ioonideks. Selle tõttu võime võrrandi (1) kirjutada järgmiselt:

$$H^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O \quad (2)$$

Kõrvaldades ioonid, mis reaktsiooni jooksul ei muutunud, saame:

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O \quad (3)$$

See on neutraliseerumisreaktsiooni iooniline võrrand. Ta näitab, et neutraliseerumisreaktsioon seisneb selles, et happe

vesiniku ioonid ühinevad aluse hüdroksüül-ioonidega peaaegu mittedissotsieeruvateks vee molekulideks. Ioonilise võrrandi (3) saame ka sel juhul, kui neutraliseerimiseks võtta mistahes happed ja mistahes alused. Järelikult on võrrand (3) mistahes neutraliseerumisreaktsiooni üldine avaldumisvorm. Tegelikkus kinnitab täielikult seda järeldust: mistahes happe gramm-ekvivalendi neutraliseerimisel mistahes aluse gramm-ekvivalendiga eraldub peaaegu võrdne soojushulk (umbes 13,7 kcal).

Kokku võttes punktides 1, 2, 3 ja 4 käsitletut võime teha järeldused.

1) Neil juhtudel, kui keemilisel reaktsioonil tekivad kergesti lahustuvad ja hästi dissotsieeruvad ained, on tegemist pöörduva reaktsiooniga.

2) Neil juhtudel, kui lähteainete molekulide dissotsieerumise tulemusena tekkinud ioonid ühinevad omavahel ja saadud ained kas sadestuvad välja (näiteks $BaSO_4$) või lenduvad gaasina ära (näiteks CO_2) või tekib vesi, ei saa nimetatud ioonide kontsentratsioon lahuses olla suur. Nende ioonide hulk väheneb kiiresti. Sel juhul kulgeb keemiline protsess ainult ühes suunas ja reaktsioon on pöördumatu. Niisiis:

reaktsioon kulgeb lahustumatu või kergesti lenduva või nõrgalt dissotsieeruva aine tekkimise suunas.

See järeldus väljendab reaktsioonide pöördumatuse tingimuste olemust.

5. Raskesti lahustuvate ainete lahustamine. Mõned ained, olles vees raskesti lahustuvad, lahustuvad hästi hapetes. Vaatleme magneesiumhüdroksüüdi [$Mg(OH)_2$] lahustumist soolhappes. Magneesiumhüdroksüüd on vees raskesti lahustuv. Lahustunud osa dissotsieerub järgmise võrrandi kohaselt:

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2OH' \qquad (1)$$

Tekkinud hüdroksüül-ioonid OH' reageerivad soolhappe $H^{\cdot}$-ioonidega ja moodustavad vee:

$$2H^{\cdot} + 2OH' = 2H_2O \qquad (2)$$

Selle tulemusena väheneb hüdroksüül-ioonide hulk lahuses ja lahus muutub magneesiumhüdroksüüdi suhtes küllastumatuks. Lahustub uus kogus $Mg(OH)_2$, mis omakorda dissotsieerub võrrandi (1) järgi. Tekkinud hüdroksüülrühmad reageerivad uuesti

võrrandi (2) järgi jne. kuni $Mg(OH)_2$ lõpliku lahustumiseni. Analoogiliselt toimub ka teiste raskesti lahustuvate aluste ja soolade lahustumine hapetes.

6. Redutseerumis-oksüdeerumisreaktsioonid. Reaktsiooni elavhõbekloriidi ja tinakloriidi vahel

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4 \quad (1)$$

võib väljendada kui ioonidevahelist reaktsiooni:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \quad (2)$$

Viimane võrrand näitab, et elavhõbe redutseerus (elavhõbeda ioonide positiivne valents vähenes +2-st 0-ni) ja tina oksüdeerus (tina ioonide positiivne valents suurenes +2-st +4-ni). Me näeme, et iooniline võrrand (2) avastab täpselt redutseerumis-oksüdeerumisreaktsiooni olemuse: elavhõbeda ioonid redutseerusid metallilise elavhõbedani, võttes elektrone tina ioonidelt, mis seejuures oksüdeerus.

Analoogilist olukorda võime täheldada ka näiteks raud(III)-kloriidi ja joodvesinikhappe vahelisel reaktsioonil:

$$2FeCl_3 + 2HJ = 2FeCl_2 + 2HCl + J_2$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' = 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

Raua ioonid osaliselt redutseerusid, omandades elektrone joodi ioonidelt, mis seejuures oksüdeerusid vaba joodini.

§ 18. Vee dissotsiatsioon ja keskkonna reaktsioon. Seni me vaatlesime vett kui praktiliselt dissotsieerumata ainet. Tegelikult aga dissotsieerub vesi, kuigi väga vähesel määral, võrrandi järgi:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \quad (1)$$

Vee dissotsieerumisel tekkivate ioonide iseloomu arvestades võime tulla järeldusele, et vesi on oma olemuselt amfoteerne elektrolüüt: temas on vesiniku katioonide kõrval, mis on happeliste omaduste kandjaiks, ka hüdroksüül-ioonid — aluseliste omaduste kandjad. Järelikult on vesi, kui võtta täpselt, samaaegselt nii hape kui ka leelis; nii üks kui ka teine omadus aga avaldub temas äärmiselt nõrgalt, kuid võrdselt. Selle tõttu on puhas vesi indikaatorite suhtes neutraalne. Vee elektrolüütilise dissot-

siatsiooni aste on lõpmatu väike. 556 miljonist vee molekulist on ioniseeritud kujul ainult üks. Vee ioniseerumise aste on järelikult:

$$\alpha = \frac{1}{556\,000\,000} = 18 \cdot 10^{-10}$$

Sellega seletub ka asjaolu, et puhas vesi ei juhi praktiliselt elektrivoolu.

Lõpmatu väikest vee ioniseerumise astet võib enamikul juhtudest mitte arvestada. On aga juhtumeid, kus vee ioniseerumine avaldub märgataval kujul (näiteks hüdrolüüsil, XVII ptk., § 9).

Vee ioniseerumise konstant on

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[OH']}{[H_2O]} = K \qquad (2)$$

kus [H˙] ja [OH′] on vastavate ioonide kontsentratsioonid gramm-ioonides liitri kohta.

Siit saame:

$$[H^{\cdot}]\,[OH'] = K \cdot [H_2O] \qquad (3)$$

Väga väikese ioniseerumisastme tõttu võime suurust $[H_2O]$ lugeda konstandiks. Siis ka korrutist $K \cdot [H_2O]$ võib lugeda konstandiks. Teda nimetatakse v e e i o o n k o r r u t i s e k s ja tähistatakse märgiga K_w (nii siis $K_w = K \cdot [H_2O]$). Siis saame avaldisest (3):

$$[H^{\cdot}]\,[OH'] = K_w \qquad (4)$$

Sellest järeldame:

korrutis vesiniku- ja hüdroksüül-ioonide kontsentratsioonidest vees on konstantne suurus (antud temperatuuril).

Konstandi K_w arvuline suurus määratakse mitmel viisil. Temperatuuril 22° C on ta võrdne 10^{-14}-ga. Järelikult on sel temperatuuril

$$K_w = [H^{\cdot}]\,[OH'] = 10^{-14} \qquad (5)$$

Ioniseerumisel tekib ühest vee molekulist üks H˙- ja üks OH′-ioon. Järelikult on vees H˙- ja OH′-ioonide kontsentratsioonid, väljendatud gramm-ioonides liitri kohta, omavahel võrdsed, s. t. $[H^{\cdot}] = [OH']$. Valemist (5) saame otseselt, et $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$.

Niisiis:

ühes liitris puhtas vees on temperatuuril 22° C 10^{-7} gramm-iooni vesiniku ioone H' ja 10^{-7} gramm-iooni hüdroksüül-ioone OH'.

Vesilahusest ei saa täielikult ära kaduda ei vesiniku ioonid ega ka hüdroksüül-ioonid. Kui tugevasti muutuksidki nende ioonide kontsentratsioonid (veele näiteks leelise või happe juurdelisamise teel), nende kontsentratsioonide korrutis jääb alati $[H^{\cdot}]\ [OH']\ =\ 10^{-14}$ (temperatuuril 22° C).

Kui H'-ioonide kontsentratsioon võrdub OH'-ioonide kontsentratsiooniga $=\ 10^{-7}$ gramm-iooni liitri kohta, siis on antud keskkond neutraalne. Vesinik-eksponent pH on sellisel lahusel

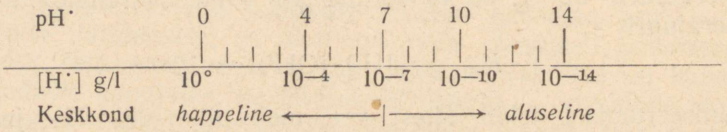
$$pH\ =\ -\log\ 10^{-7}\ =\ 7 \qquad (a)$$

Kui võtta 0,001 *n* soolhappe lahus, siis vesiniku ioonide kontsentratsioon selles on $H^{\cdot}\ =\ 10^{-3}$ ja $pH\ =\ -\log\ 10^{-3}\ =\ 3$. Veele mingisuguse aluse (leelise) juurdelisamisel suureneb OH'-ioonide kontsentratsioon. H-ioonide kontsentratsioon väheneb seni, kuni korrutis $[H^{\cdot}]\ [OH']\ =\ 10^{-14}$. Näiteks OH'-ioonide kontsentratsioon 0,01 *n* NaOH lahuses $=\ 10^{-2}$ gramm-iooni liitri kohta, kuna vesiniku ioonide kontsentratsioon selles lahuses $=\ 10^{-12}$ gramm-iooni liitri kohta (korrutis $10^{-2} \cdot 10^{-12}\ =\ 10^{-14}\ =\ K_w$). 0,01 *n* NaOH lahuse vesinik-eksponent $pH\ =\ -\log\ 10^{-12}\ =\ 12$.

Niisiis:

kui keskkonna pH = 7, siis on keskkond neutraalne; kui pH < 7, siis on keskkond happeline; kui aga pH > 7, siis on keskkond aluseline.

Öeldut võime näitlikkuse mõttes kujutada skeemina:



Skeemist on selge, et vesiniku ioonide kontsentratsiooni vähenemisega, s. t. keskkonna happesuse vähenemisega pH suurus kasvab ja vastupidi.

Praktikas antakse harva vesiniku ioonide kontsentratsioon gramm-ioonides liitri kohta. Käesoleval ajal antakse keskkonna reaktsiooni iseloomustuseks enamikul juhtudest vesinik-eksponendi pH suurus. Teades vedeliku pH-d, on võimalik arvutada vesiniku ioonide kontsentratsiooni gramm-ioonides liitri kohta (ta vastab H-ioonide hulgale grammides liitri kohta).

§ 19. Lahustumise olemus. Seni käsitlesime aine suuremat või väiksemat lahustuvust kui kogemuslikku fakti. Nüüd võime ligineda sellele küsimusele sügavamalt.

Eespool märkisime, et valdavama enamiku soolade kristallid on ehitatud ioonidest, mis on paigutatud kristallvõrede näol (näiteks NaCl, joon. 55). Kristallvõre püsib nende jõudude mõjul, mis mõjuvad ioonide vahel. Kristallvõre purustamisel ja tema lagundamisel üksikuteks ioonideks tuleb kulutada energiat ioonidevaheliste jõudude ületamiseks tehtavale tööle. Seda energiat saame mõõta. Teda nimetatakse kristallvõre-energiaks ja väljendatakse kcal aine g-moli kohta. Niisiis:

kristallvõre-energiaks nimetatakse arvu, mis näitab, mitu kcal on tarvis kulutada antud aine kristallvõre purustamiseks selle aine g-moli kohta.

Järgnevas tabelis on toodud andmed mõningate soolade kristallvõre-energia kohta (kcal/g-mol).

	F−	Cl−	Br−	J−	O−−	S−−
Li+	251	205	191	176	607	—
Na+	220	181	169	156	506	387
K+	196	165	154	143	449	342
Rb+	188	160	150	139	434	330
Cs+	180	154	145	135	419	—
Cu++	257	232	223	220	679	549

Kui mingi soola kristallid paigutada vette, siis alluvad kristallvõre moodustavad ioonid mitmekülgsele külgetõmbele: ühelt poolt tõmbavad neid külge vee molekulid, teiselt poolt mõjuvad neile kristalli ioonide vastastikuse külgetõmbe jõud. Kui need jõud, mis mõjuvad vee molekulide poolt, on suuremad kui kristalli poolt mõjuvad jõud, siis ioonid lähevad lahusesse. Selline sool on vees lahustuv.

Käsitletust on selge, et lahustumisel toimub soola kristallvõre purunemine. On selge, et mida suurem on kristallvõre-energia, seda raskemini lahustub sool. Tabelis lk. 240 on kõrvutatud mõningad andmed.

Tabelist nähtub, et sel määral, mil väheneb kristallvõre-energia, suureneb ka soolade lahustuvus.

Soolad	Kristallvõre-energia (kcal / g-mol)	Soola lahustuvus grammides 100 cm^3 vees (18° C)
Naatriumi soolad:		
NaCl	181	35,86
NaBr	169	88,76
NaJ	156	177,9
Kaaliumi soolad:		
KCl	165	32,95
KBr	154	65,86
KJ	143	137,5

Temperatuuri tõusuga soolade lahustuvus teatavasti enamikul juhtudest suureneb. See seletub põhiliselt sellega, et kõrgemal temperatuuril ioonide suurema liikuvuse tõttu kristallides kristallvõred purunevad väiksema energiakuluga, s. t. kergemini. Soola lahustumisel kulub tema kristallvõre purustamiseks soojust. Teiselt poolt, kristallidest vabanevad ioonid dipoolsete vee molekulide mõjul solveeruvad (joon. 54, *B*). Selles protsessis eraldub soojus. Niisiis on soolade lahustumisel täheldatav soojus-efekt summaarne, mis oleneb kahest vastupidise iseloomuga liidetavast: kristallvõre-energiast ja solvatsioonisoojusest. Kui solvatsioonisoojus on kristallvõre-energiast suurem, siis toimub soola lahustumisel soojuse eraldumine ja lahuse temperatuur tõuseb; kui aga solvatsioonisoojus on kristallvõre-energiast väiksem, siis lahuse temperatuur alaneb, mis on seotud soojuse neeldumisega.

Tuleb märkida, et lahustumise mitmesuguste juhtude olemus ei ole käsitletuga veel kaugeltki täpsustatud. Sellel alal on paljugi tänini ebaselge.

Laboratoorsed tööd.

19. töö. Elektrijuhtivuse proovimine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Destilleeritud vesi, kristalne NaCl; HCl, NaOH, NH_4OH ja $HC_2H_3O_2$ lahused.

b) Nõud ja seadised:

Elektrijuhtivuse proovimise seadis (joon. 53).

Töö teostamise kord:

1. Seadise puhtasse purki valada destilleeritud vett ja proovida selle elektrijuhtivust.
2. Seadise puhtas purgis lahustada destilleeritud vees veidi NaCl; proovida elektrijuhtivust.
3. Seadise puhtas purgis lahustada destilleeritud vees veidi suhkrut; proovida elektrijuhtivust. Missuguste ainete hulka kuulub suhkur, kas elektrolüütide või mitte-elektrolüütide hulka?

4. Seadise puhtasse purki valada HCl lahus ja proovida elektrijuhtivust. Samaaegselt proovida NaOH, NH_4OH ja $HC_2H_3O_2$ lahuste elektrijuhtivust. Ära märkida, missugused lahused juhivad elektrit paremini ja missugused halvemini: kas HCl või $HC_2H_3O_2$? NaOH või NH_4OH? Missugused ained on paremini dissotsieerunud, missugused halvemini? Märkida, missugune hape on keemiliselt aktiivsem. Sama ka leeliste suhtes.

5. Seadise puhtas purgis segada NH_4OH ja $HC_2H_3O_2$ lahused. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Proovida saadud ammooniumatsetaadi elektrijuhtivust. Missugune lahus juhib elektrit paremini, kas NH_4OH, $HC_2H_3O_2$ või $NH_4C_2H_3O_2$? Kas ammooniumatsetaat on hästi dissotsieerunud?

20. töö. Vee dissotsieeriv toime.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

$CoCl_2$ lahus alkoholis, $CuCl_2$ lahus atsetoonis, välja panna $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ lahused.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid, pesupudel.

Töö teostamise kord:

1. Võrrelda mitmesuguste koobalti- ja vasesoolade värvust. Määrata koobalti ja vase hüdratiseerunud iooni värvus.
2. Katseklaasis olevale $CuCl_2$ lahusele atsetoonis lisada liiaga vett. Mis toimub? Millele osutab ilmunud lahuse helesinine värvus?
3. Katseklaasi $CoCl_2$ lahusele alkoholis lisada liiaga vett. Mis toimub? Millele osutab ilmunud lahuse roosakas värvus?

21. töö. Ioonide reaktsioon.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Puhas $CaCO_3$ pulber, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, HCl, H_2SO_4, Na_2SO_4, $ZnSO_4$, Na_2CO_3, NH_4Cl, NaOH, KCl, $KClO_3$, $AgNO_3$ lahused, punane lakmuspaber.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Vastavate lahuste kokkuvalamise teel teostada järgmised reaktsioonid:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = ?$$
$$BaCl_2 + ZnSO_4 = ?$$
$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = ?$$
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = ?$$

Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed jaioonilised võrrandid.

2. Katseklaasides teostada järgmised reaktsioonid:

$$AgNO_3 + KCl = ?$$
$$AgNO_3 + KClO_3 = ?$$

Kas sisaldab bertolee soola ($KClO_3$) lahus vabu kloori ioone? Kirjutada reaktsiooni molekulaarsed ja ioonilised võrrandid.

3. Segada katseklaasis NH_4Cl ja NaOH lahused ja soojendada, nuusutades aeg-ajalt katseklaasist eralduvat auru. Missugune gaas eraldub? Kirjutada reaktsiooni iooniline võrrand, kasutades selleks järgmist molekulaarset võrrandit:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

4. Puistata katseklaasi veidi marmori tükikesi ja katsuda seda ainet vees lahustada. Ära märkida, kas $CaCO_3$ lahustub vees. Samasse katseklaasi lisada soolhappe lahust. Mis toimub? Kuidas seletada toimuvat lahustumisprotsessi (vees lahustumatu kaltsiumkarbonaat lahustub happes)?

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse elektrolüüsiks?
2. Kirjutada võrrand naatriumnitraadi lagundamise kohta elektrivoolu abil vesilahuses ja nimetada, missugused sekundaarsed protsessid toimuvad seejuures elektroodidel.
3. Nimetada elektrolüüsi praktilise kasutamise tähtsamad alad.
4. Mitu grammi hõbedat eraldub hõbeda soola lahusest a) 1 kuloni, b) 1 faraday elektri läbilaskmisel?
5. Millest räägib Faraday seadus?
6. Kui palju eraldub kaaluliselt väske, kui $CuSO_4$ lahusest 2 tunni jooksul läbi lasta 2-amprilist elektrivoolu?
7. Katoodil on tarvis eraldada 2 g seatina $[Pb(NO_3)_2]$ lahuse elektrolüüsi teel. Kui palju aega tuleb sellest lahusest läbi lasta 2-amprilist elektrivoolu?
8. Milles seisab elektrolüütilise dissotsiatsiooni olemus? Mis on anioon ja katioon?
9. Missuguseid ioone moodustavad metallid ja vesinik — anioone või katioone? Kas happejäägid ja hüdroksüül on katioonid või anioonid?
10. Missuguste faktidega tõestatakse vabade ioonide olemasolu elektrolüütide lahustes?
11. Milles seisab elektrolüüsi olemus elektrolüütilise dissotsiatsiooni seisukohalt?
12. Mis on elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste?
13. Missugused ioonid iseloomustavad happeid ja leelisi?
14. Mil'est on tingitud hapete ja leeliste keemiline aktiivsus? Missugustesse rühmadesse jaotatakse happed ja leelised nende lahuste dissotsiatsiooni astme järgi?
15. Kirjutada neutraliseerumisreaktsiooni iooniline võrrand.
16. Kirjutada järgmiste reaktsioonide ioonilised võrrandid:

hõbenitraat	+	soolhape	= ?
hõbenitraat	+	naatriumkloriid	= ?
hõbenitraat	+	kaltsiumkloriid	= ?
raud(II)kloriid	+	naatriumhüdroksüüd	= ?
raud(III)kloriid	+	ammooniumhüdroksüüd	= ?

17. Kirjutada tsingi ja väävelhappe vahelise reaktsiooni iooniline võrrand ja nimetada, missugune kahest ainest — tsink või vesinik — oksüdeerub ja missugune redutseerub.
18. Milles on redutseerumis-oksüdeerumisreaktsiooni olemus elektronide äraandmise ja juurdevõtmise seisukohalt?

XII peatükk.

Halogeenide rühma elemendid.

§ 1. Elementide loomuliku rühma mõiste. Käesoleval ajal tuntakse 92 elementi. Igaühel neist on oma omaduste kogumik. Näiteks kloor on rohekaskollane lämmatav gaas, mis kergesti ühineb vesinikuga, paljude metallidega jne., jood on tahke kristalne aine, vesinikuga reageerib raskesti, metallidega ühineb vähem energiliselt kui kloor. Toodud omadused lasevad meid joodi kloorist kergesti eristada. Erinevuste kõrval aga on joodil ja klooril ka sarnasust: mõlemad elemendid on negatiivselt ühevalentsed, vesinikuga annavad mõlemad ühetüübilised ühendid koostisega HCl ja HJ, millede vesilahused on happeliste omadustega. Mõlemad elemendid annavad ühetüübilisi soolasid, näiteks:

$$\begin{array}{cccc} NaCl & KCl & CaCl_2 & AlCl_3 \\ NaJ & KJ & CaJ_2 & AlJ_3 \text{ jne.} \end{array}$$

Palju sarnasust joodi ja klooriga on veel kahel elemendil: fluoril ja broomil. See asiaolu lubab nimetatud elemente (fluori, kloori, broomi ja joodi) ühendada ühte sarnanevate elementide rühma (halogeenide rühma). See on elementide loomulik rühm.

Kõiki tuntud elemente on võimalik jagada rühmadesse. Iga rühma elemendid on paljudes omadustes üksteisega sarnased. Selle kõrval aga on neil ka teatud individuaalsus, mis avaldub ainult antud elemendile iseloomulikes omadustes.

Elementide ja nende ühendite süstemaatilist tundmaõppimist teostame loomulike rühmade kaupa ja alustame halogeenide rühmaga.

§ 2. Fluor ja tema ühendid. Looduses on levinumaks fluori ühendiks kaltsiumfluoriid ehk sulapagu (CaF_2). Võrdlemisi levinud on ka mineraal krüoliit (Na_3AlF_6 ehk $3NaF \cdot AlF_3$).

Fluor kuulub ka fosformaakide — apatiitide — koostisse. Eristatakse kloor-apatiite ja fluor-apatiite, mille koostised on: $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ (kloor-apatiit) ja $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ (fluor-apatiit). Tavaliselt on apatiidid nende kahe modifikatsiooni segu. Lõpuks leidub fluori vähesel määral ka mullas ja taimede tuhas (näiteks sisaldab kaselehtede tuhk umbes 0,1% F), ta kuulub hambaemaili koostisse jne.

Puhas fluor saadakse fluoriühendite elektrolüüsi teel.

Fluor on kahvatukollane (kloorist heledam) terava lõhnaga gaas. Tahke fluori sulamistemperatuur on —223° C, vedela fluori keemistemperatuur umbes —187° C.

Fluori molekul koosneb kahest aatomist. Gaasilise fluori valem on F_2. Fluori aatomil on välises elektronkihis 7 elektroni. Seetõttu moodustab fluor ühendites negatiivselt ühevalentseid ioone. Ühendeid, mis sisaldaksid positiivseid fluori ioone, seni ei tunta.

Keemiliste omaduste poolest on fluor teravalt avalduv metalloid. Ta on väga aktiivne. Vesinikuga ühineb ta plahvatades isegi pimedas. Fluori ühinemisel vesinikuga eraldub tunduv hulk soojust:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 128 \text{ kcal}$$

Keemiline sugulus vesinikuga on tal niivõrd suur, et ta võtab vesiniku ära isegi sellistelt püsivatelt ühenditelt, nagu seda on vesi:

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

Fluor reageerib energiliselt kõikide metallidega ja metalloididega: jood, väävel, fosfor süttivad fluori atmosfääris. Metallid (isegi kuld ja plaatina) ühinevad samuti kergesti fluoriga. Seni ei ole saadud fluori ühendeid ainult väärisgaasidega. Fluor tõrjub välja teised metalloidid nende ühenditest metallidega, näiteks:

$$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2$$
$$2NaBr + F_2 = 2NaF + Br_2$$
$$2NaJ + F_2 = 2NaF + J_2$$

Fluorvesinikku (HF) saadakse tavaliselt väävelhappe toimel sulapaosse:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$$

Fluorvesinik on kergesti veelduv gaas. Vedela fluorvesiniku keemistemperatuur on 19,4° C. Fluorvesinik lahustub tunduvates

hulkades vees. Tema vesilahus on happeliste omadustega ja seda nimetatakse fluorvesinikhappeks.

Fluorvesinikhape on mürgine. Keemiliselt reageerib ta enamiku metallidega (peale seatina). Fluorvesinikhappe tähelepanuväärseks omaduseks on see, et ta lahustab klaasi. See põhineb asjaolul, et fluorvesinik annab ränidioksüüdiga (SiO_2) (mis on klaasi põhimiseks koosteosaks) gaasilise ränitetrafluoriidi (SiF_4) järgmise võrrandi kohaselt:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Fluorvesinikhapet kasutatakse selle tõttu klaasi söövitamiseks. Selleks otstarbeks kaetakse klaas mingisuguse fluorvesinikhappele vastupidava ainega (vahaga, parafiiniga jne.). Kohtadelt, kus tahetakse saada joonist, kirja jne., kõrvaldatakse (kraabitakse ära) kaitsekiht ja mõjutakse sinna fluorvesinikhappega või fluorvesinikuga, mis paljastatud kohti söövitab. Sel teel kantakse mõõtsilindritele, mensuuridele, bürettidele, pipettidele jne. jaotused.

Fluorvesinikhapet ei saa tema eelmainitud omaduse tõttu toota klaasnõudes — selleks kasutatakse seatinast aparatuuri. Samal põhjusel ei saa teda ka säilitada klaaspudelites, vaid selleks kasutatakse eboniidist, parafiinist või seatinast nõusid. Tarbijaile läheb fluorvesinikhape tavaliselt 40%-lisena.

Hapnikuga moodustab fluor fluoroksüüdi (F_2O). See on värvuseta, iseloomuliku lõhnaga mürgine gaas.

§ 3. Kloor. Kloor on keemiliselt väga aktiivne element. Selle tõttu teda looduses vabal kujul ei leidu (välja arvatud väga väikesed hulgad vulkaanilistes gaasides). Kloori ühendid teiste elementidega on aga looduses üsna levinud. Tähtsaimaks kloori ühendiks on naatriumkloriid ehk keedusool (NaCl). Merevesi sisaldab umbes 3% lahustunud naatriumkloriidi, sisemered ja järved veel rohkem. Mõningates järvedes (näiteks Elton ja Baskuntšak) on vesi NaCl küllastunud lahus. Sadestudes põhja moodustab sool suuri lademikke. Nendest järvedest toodetavat soola nimetatakse settesoolaks. Mõnikord saadakse maapõuest toodetud soola kontsentreeritud lahuste aurustamise teel — see on nn. keedusool. Mereveest toodetud keedusool sisaldab magneesiumisoolade lisandeid, mis annavad talle suure hügroskoopsuse ja kibeda maitse. Tunduval hulgal leidub naatriumkloriidi maapõues lademetena. See on nn. kivisool. Väga puhast kivisoola toodetakse meil Bahmuti rajoonis (Ukraina NSV)

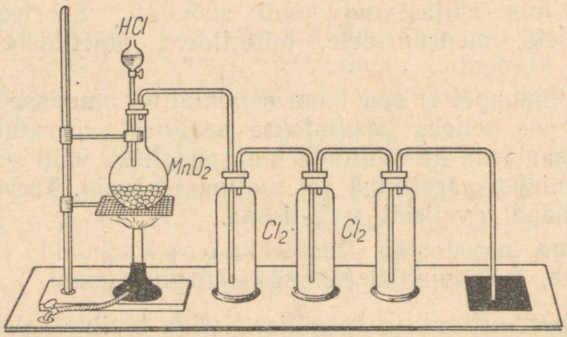
ja Lõuna-Uuralis Tškalovi lähedal, kus soolalademete paksus küünib kuni 100 meetrini ja rohkem.

Määratu suured klooriühendite lademed on Solikamskis. Solikamski leiukoha tagavarasid hinnatakse mitmele miljardile tonnile. Eriti väärtuslik on Solikamski leiukoht selle tõttu, et naatriumkloriidi kõrval leidub seal kaaliumkloriidi, millel on suur tähtsus väetusainena.

Tehnikas saadakse puhast kloori keedusoola lahuste elektrolüüsi teel. Edasi saadakse kloori soolhappe toimel mangaandioksüüdisse soojendamisel. Reaktsiooni võrrand on:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Seda kloori saamise viisi kasutatakse tavaliselt laboratooriumides. Kloori saadakse joonisel 60 kujutatud seadises. Kolbi on



Joon. 60. Kloori saamise seadis laboratoorsetes tingimustes.

paigutatud mangaandioksüüd, korki läbistavasse tilklehtrisse aga soolhape. Kloori ei saa koguda vee peale (nagu saab teha näiteks hapniku saamisel), sest ta lahustub vees võrdlemisi hästi. Teda kogutakse selle tõttu otse silindrisse: kloor on õhust raskem ja surub viimase silindrist välja.

Kloor on terava lõhnaga, lämmatav, rohekaskollase värvusega gaas. Ta lahustub võrdlemisi hästi vees: üks ruumala vett lahustab temperatuuril 0° C 4,6 ruumala kloori, temperatuuril 20° C aga 2,25 ruumala kloori. Saadud lahust nimetatakse kloorveeks. Sissehingamisel mõjustab kloor tugevasti limanahka, põhjustab köha ja suurtes hulkades sissehingamisel ka surma. 0° C ja 3,7 at rõhu juures kloor veeldub.

Kloori aatomkaal on 35,5. 1 liiter kloori kaalub 3,21 g. Järelikult on tema molekulkaal 71. Siit järeldub, et kloori molekul koosneb kahest aatomist. Sama järelduse saab teha ka Avogadro seaduse põhjal. Gaasilise kloori valem on Cl_2.

Kloori aatomi välises elektronkihis on 7 elektroni. Seoses sellega moodustab kloor ühendites negatiivselt ühevalentseid ioone (Cl'). Kloori kõrgeim positiivne valents on +7 (ioon $\overset{+7}{Cl}$).

Kloor kuulub keemiliselt üsna aktiivsete elementide hulka. Ta võib ühineda otseselt peaaegu kõikide metallide ja metalloididega. Näiteks põleb naatrium, kui teda eelnevalt soojendada, kloori atmosfääris, moodustades naatriumkloriidi:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Klooriga ühinevad energiliselt ka kaltsium, raud ja vask. Isegi kuld (väga õhukeste lehekestena) ühineb klooriga otseselt.

Kui kloori sisaldavasse pudelisse puistata peeneks tambitud antimoni, siis see süttib juba langedes („tulivihm"). Seejuures moodustuv valge suits koosneb antimontrikloriidi ja antimonpentakloriidi segust ($SbCl_3$ ja $SbCl_5$). Klooris võivad põleda ka vask, tina ja teised metallid.

Kloor ühineb kergesti ja otseselt paljude metalloididega. Näiteks süttib kollane fosfor klooriga kokkupuutel iseenesest.

Vesinikuga ühineb kloor väga energiliselt, moodustades kloorvesinikgaasi:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44 \text{ kcal}$$

Gaasilise kloori ja vesiniku segu jääb muutusteta ainult pimedas. Hajutatud valguses toimub nende gaaside aeglane ühinemine. Otsese päikesevalguse käes toimub reaktsioon plahvatusega (plahvatus tekib ka nende gaaside segu süütamisel). Nii võib kloori ja vesiniku ühinemise reaktsiooni esile kutsuda valguse mõjul. Selliseid reaktsioone nimetatakse fotokeemilisteks.

Fotokeemilised reaktsioonid on võrdlemisi levinud. Eelkäsitletuist nimetame vesinikperoksüüdi lagunemist, mis tunduvalt kiireneb valguse mõjul. Taimede organismis toimuv reaktsioonide kompleks on põhiliselt samuti fotokeemiline. Fotokeemilised reaktsioonid on ka päevapildistuse aluseks jne.

Keemia osa, mis tegeleb fotokeemiliste reaktsioonide uurimisega, nimetatakse fotokeemiaks. Fotokeemia on viimasel ajal suuri edusamme teinud: tal on õnnestunud selgitada mitte ainult paljude senini seletamatuina näivate fotokeemiliste, vaid ka ilma valguse osavõtuta kulgevate reaktsioonide olemust.

Fotokeemilistes reaktsioonides muutub valgusenergia keemiliseks energiaks. Iga fotokeemiline protsess koosneb põhiliselt kahest teineteisele järgnevast staadiumist: a) primaarsest fotokeemilisest reaktsioonist (s. t. valguse poolt esilekutsutud staadium) ja b) sekundaarsest reaktsioonist, mis toimub ilma val-

guse osavõtuta, on aga tingitud esimese reaktsiooni tulemustest. Kloori ja vesiniku ühinemise fotokeemiline reaktsioon kulgeb Nernsti (1918) järgi alljärgnevalt.

a) Kloori ja vesiniku segule langev valgusenergia neelatakse teatud osa kloorimolekulide poolt, mille tõttu need muutuvad keemiliselt aktiivseks, nagu öeldakse — „ergastatuks". Skemaatiliselt võime seda protsessi kujutada järgmiselt:

$$Cl_2 \rightarrow Cl_2^*$$

(tähekesega märgime ergastatud molekule).

b) Ergastatud molekulid, millel on suured energiatagavarad, kaotavad oma tasakaalu ja lagunevad üksikuteks aatomiteks järgneva skeemi kohaselt:

$$Cl_2^* = Cl + Cl$$

c) Tekkinud klooriaatomid ei ole suutelised iseseisvalt eksisteerima. Nad võtavad ühe vesinikuaatomi vesiniku molekulist:

$$H_2 + Cl = HCl + H$$

d) Tekkinud vesinikuaatomid ei saa samuti iseseisvalt eksisteerida ja reageerivad uute ergastamata kloorimolekulidega, võttes neilt ühe klooriaatomi:

$$Cl_2 + H = HCl + Cl$$

Selline skeemi järgi kulgevaid reaktsioone nimetatakse ahelreaktsioonideks.

Käesoleval ajal arvatakse, et ka valgusenergia on diskreetne, s. t. koosneb üksikutest materiaalsetest osakestest, mida võib vaadelda kui omapäraseid valguse aatomeid. Neid nimetatakse footoniteks, nagu elektri materiaalseid osakesi nimetatakse elektronideks. Nii võib öelda, et fotokeemilistes reaktsioonides reageerivate ainete molekulid neelavad teatud arvu footoneid, mille tõttu nad ergastuvad, mis põhjustab ahelreaktsiooni kulgemise.

Uurimised on näidanud, et fotokeemiliste reaktsioonide kiirus võib muutuda väga suureks. Nii vältab valguse primaarne toime umbes 10^{-8} sekundit, reaktsiooni kiirus aga üksikute lülide kaupa on mõõdetav sajandikega sekundist. Nii on tarvis ergastada väga vähest arvu kloori molekule selleks, et reaktsioon kiiresti leviks kogu segu massis.

Fotokeemilised reaktsioonid ei kujuta enesest erandit. Ka tavalise, valguse kaasabita toimuva reaktsiooni tekkimiseks on vajalik üksikute molekulide aktiveerimine, ergastamine, nende energiatagavara suurendamine. Alles peale ergastumist võtavad molekulid reaktsioonist osa. Vahe seisab ainult selles, et fotokeemilistes reaktsioonides ergastuvad molekulid valgusenergia arvel, kuna valguse kaasabita kulgevates reaktsioonides tuleb molekulide ergastamiseks kasutada teisi energia-allikaid, näiteks soojust.

Kloori ja vesiniku keemiline sugulus on niivõrd suur, et kloor suudab vesinikku mitmesugustelt vesinikuühenditelt ära võtta. Näiteks põleb küünal (koosneb süsinikust, vesinikust ja hapnikust) klooris, kusjuures eraldub tunduv hulk tahma. Tahma eraldumine toimub selle tõttu, et küünla põlemisel klooris ühineb viimasega ainult vesinik, kuna küünla aines sisalduv süsinik eraldub tahmana. Samuti süttib ja põleb klooris tärpentiniga niisutatud filterpaberi tükike, eraldades suure hulga musta suitsu.

Seni me mõistsime põlemise all ainult tormilist ühinemist hapnikuga. Nüüd peame tegema järelduse, et mitte ainult hapnik ei põhjusta põlemist, põlemine toimub ka kloori atmosfääris. Keemias mõistetakse „põlemise" all laiemas mõttes iga reaktsiooni, mille toimumisel eraldub tunduval hulgal soojust ja valgust.

Kloorvee (s. t. gaasilise kloori lahus vees) seismisel reageerib kloor aeglaselt veega, mille tulemusena tekivad soolhape ja hüpokloorishape:

$$H_2O + Cl_2 = \underset{\text{soolhape}}{HCl} + \underset{\text{hüpoklooris-hape}}{HClO}$$

Hüpokloorishape on ebapüsiv aine. Ta laguneb kergesti järgmise valemi kohaselt:

$$HClO = HCl + O$$

Summeerides mõlemad võrrandid saame:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$$

Hapnik eraldub aktiivsel kujul. Selle tõttu on kloorveel tugev oksüdeeriv toime: ta valastab paljusid värvaineid, oksüdeerib väävlishappe (H_2SO_3) väävelhappeks (H_2SO_4) jne. Oksüdeeriva toimega ei ole mitte ainult kloorvesi, vaid ka niiske kloor. Selles on kerge veenduda, kui kloori sisaldavasse silindrisse asetada tükike märga värvilist riiet, — värvus kaob. Kloori oksüdeeriv toime on sekundaarne protsess: oksüdeerivalt ei toimi mitte kloor ise, vaid kloori poolt veest väljatõrjutud hapnik.

Gaasilist kloori kasutatakse keemiatööstuses laialdaselt. Ta on tooraineks reale väärtuslikele toodetele. Edasi kasutatakse kloori tekstiiltööstuses kangaste ja paberitööstuses paberimassi pleegitamiseks. Kloor tapab haigusitekitavaid mikroorganisme, mispärast teda kasutatakse desinfitseerimiseks.

§ 4. Kloorvesinik ja soolhape. Kloorvesinikku võib saada vesiniku otsesel ühinemisel klooriga. Harilikult aga kasutatakse kloorvesiniku saamiseks reaktsiooni keedusoola ja väävelhappe vahel. See reaktsioon kulgeb olenevalt temperatuurist:

a) temperatuuril alla 450° C tekib naatriumvesiniksulfaat:

$$NaCl + H_2SO_4 = \underset{\text{naatriumvesinik-sulfaat}}{NaHSO_4} + HCl\uparrow \qquad (1)$$

b) temperatuuril umbes 700° C reageerib naatriumvesiniksulfaat ($NaHSO_4$) veel ühe keedusoola-molekuliga, mille tulemusena tekib naatriumsulfaat:

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl\uparrow \quad (2)$$

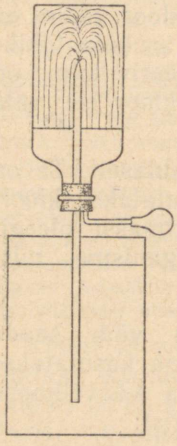
Nii toimub kloorvesiniku eraldumine, kui protsessi teostada küllalt kõrgel temperatuuril, järgmise summaarse võrrandi kohaselt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow \quad (3)$$

Kloorvesinik on värvuseta, terava lõhnaga lämmatav gaas. Ta veeldub võrdlemisi kergesti. Keeb temperatuuril —85° C ja tahkub temperatuuril —114° C. Kloorvesinik on püsiv ühend (lagunema hakkab alles temperatuuril üle 1000° C).

Kloorvesinik lahustub vees hästi: üks ruumala vett lahustab temperatuuril 0° C 507 ruumala HCl.

Kloorvesiniku hea vees lahustuvuse demonstreerimiseks võetakse paksuseinaline pudel (või ümarapõhjaline kolb), täidetakse see kloorvesinikuga ja suletakse korgiga, mida läbistavad kaks klaastoru: üks sirge, aheneva, pudelis oleva otsaga ja teine painutatud, mis on välises otsas varustatud kummipalliga (joon. 61). Selles pallis on veidi vett. Pudel pööratakse ümber ja sirge klaastoru asetatakse veega täidetud klaasi. Kui kummipallis olev vesi suruda pudelisse, siis kloorvesiniku hea lahustuvuse tõttu vees neelatakse ta tervikuna selle väikese hulga vee poolt ja pudelis tekib alarõhk. Selle alarõhu tõttu tõuseb vesi toru kaudu klaasist pudelisse ja purskub fontaanina toru ahenevast otsast välja.



Joon. 61. Seadis, millega demonstreeritakse kloorvesiniku lahustumist vees.

Ühe g-moli kloorvesiniku (36,5 g) lahustumisel vees eraldub 17,3 kcal soojust. See asjaolu tõestab, et kloorvesinik mitte ainult ei lahustu vees, vaid teatud määral ka reageerib temaga keemiliselt.

Kloorvesiniku lahus vees on happeliste omadustega ja teda nimetatakse kloorvesinikhappeks ehk soolhappeks.

Kloorvesiniku vesilahuse happeliste omaduste tekkimine on tingitud sellest, et HCl molekuli polaarne struktuur muutub dipoolsete veemolekulide mõjul iooniliseks. Kloorvesiniku molekulid ioniseeruvad vees:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl^{\prime}$$

Seejuures eraldub vaba hüdratiseeritud vesiniku-ioon — happeliste omaduste põhjustaja (vt. joon. 54).

Soolhape on tüüpiline hape. Ta muudab lakmuse sinise värvuse punaseks, lahjendatud lahustes on hapu maitsega, lahustab paljusid metalle, mille juures eraldub vesinik; tema toimel alustesse teostub neutraliseerumisreaktsioon jne.

Keemilise aktiivsuse poolest kuulub soolhape tugevaimate hapete hulka. Ioniseerumisaste 0,1 *n* lahuses on tal 91%.

Müügil olev soolhape sisaldab 37% lahustunud HCl. Tema erikaal on 1,19.

Kontsentreeritud soolhape suitseb õhus, sest temast eraldub kloorvesinikgaas. Viimane neelab õhust vett, mille tõttu tekib udu, mis koosneb imepisikestest soolhappe tilgakestest („suits"). Selle tõttu nimetatakse kontsentreeritud soolhapet sageli s u i t s e v a k s.

Puhtal kujul on soolhape värvuseta, terava lõhnaga vedelik (eralduva kloorvesiniku lõhn). Tehniline soolhape on mitmesuguste lisandite tõttu (peamiselt rauasoolad) kollase värvusega.

Soolhapet kasutatakse tööstuses laialdaselt, samuti ka laboratooriumides, peamiselt metallide kloriidide tootmiseks, väikeste vesiniku- ja kloorikoguste saamiseks, värvainete, arstimite, liimi jne. valmistamisel.

Soolhappe soolasid nimetatakse k l o r i i d i d e k s. Näiteks NaCl — naatriumkloriid, $CaCl_2$ — kaltsiumkloriid jne.

N a a t r i u m k l o r i i d (NaCl). Tavaliselt kasutatakse nn. k e e d u s o o l a, mis kujutab enesest naatriumkloriidi väheste lisanditega [1]. Ta on tooraineks terves reas keemiatööstuse harudes: soolhappe, kloori, pleegitamissoolade, naatriumhüdroksüüdi, sooda, naatriumsulfiidi jne. tootmisel. Teda kasutatakse nahatööstuses, metallurgias, seebitööstuses. Tunduval hulgal kasutatakse keedusoola toiduainete tööstuses (kala, liha, aedvilja jne. soolamine). Keedusool on lõpuks veel hädavajalik maitseaine toiduvalmistamisel. Keedusoola toodetakse määratu suurtes kogustes. Tema kogutoodang maailmas on umbes 22000000 tonni aastas. Sellest kogusest läheb 60% kasutamisele toidus ja 40% tehniliseks otstarbeks. NSV Liidus toodetakse aastas umbes 2 000 000 tonni keedusoola. Inimese organism sisaldab keskmiselt 0,5% NaCl.

K a a l i u m k l o r i i d. Kaaliumkloriidi toodetakse suurtes kogustes Solikamski sooladest. Ta on tähtis väetusaine. Kasuta-

[1] Toidule lisandamiseks ja tööstuslikuks otstarbeks kasutatav keedusool sisaldab tavaliselt 90—99% puhast NaCl. Lisanditena esinevad enamikul juhtudest kaltsium-, naatrium- ja magneesiumsulfaat ($CaSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$), kaltsium- ja magneesiumkloriid ($CaCl_2$, $MgCl_2$) jne.

takse mitmesuguse KCl sisaldusega preparaate (ligemalt vt. XXI ptk.).

K a l t s i u m k l o r i i d ($CaCl_2$). Kristalne kaltsiumkloriid sisaldab ühe molekuli kohta 6 molekuli vett. Seetõttu on selle soola valem: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Kuumutatud sool (veetu või kahe veemolekuliga $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) neelab ahnelt vett ja teda kasutatakse kuivatajana.

B a a r i u m k l o r i i d ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) on taimekaitsevahendiks põllumajanduses. Ta on mürgine.

E l a v h õ b e (II) k l o r i i d ($HgCl_2$) (sublimaat) on vees lahustuv kristalne väga mürgine aine. Nõrga lahuse näol kasutatakse teda desinfitseerimiseks.

E l a v h õ b e (I) k l o r i i d (HgCl) (kalomel) on valge, vees lahustumatu pulber. Väikestes doosides kasutatakse teda arstimina (kõhulahtisti).

T s i n k k l o r i i d ($ZnCl_2$) leiab kasutamist liiprite immutamisel (kaitseb puitu mädanemise eest).

Mõningate kloriidide lahustuvused on toodud tabelis lk. 169. Üks raskemini lahustuvaid kloriide on hõbekloriid (temperatuuril 18° C lahustub 100 cm^3 vees ainult 0,00016 g AgCl).

Hõbekloriidi sademe saame soolhappe toimel hõbenitraadisse ($AgNO_3$):

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

ehk iioonilisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + NO_3' + H^{\cdot} + Cl' = AgCl\downarrow + H^{\cdot} + NO_3'$$
$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl\downarrow$$

Hõbekloriidi sade tekib iga lahustuva kloriidi toimel hõbenitraadisse ($AgNO_3$). Seejuures on sademe tekkimise iooniline võrrand sama kui eeltoodu. Näiteks alumiiniumkloriidi puhul:

$$3AgNO_3 + AlCl_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3$$
$$3Ag^{\cdot} + 3NO_3' + Al''' + 3Cl' = 3AgCl\downarrow + Al''' + 3NO_3'$$
$$3Ag^{\cdot} + 3Cl' = 3AgCl\downarrow$$
$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl\downarrow$$

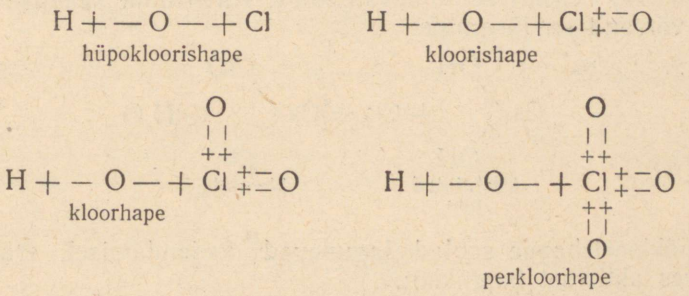
Et hõbekloriidi sade tekib $AgNO_3$ reageerimisel nii soolhappega kui ka mistahes tema lahustuva soolaga (täpsemalt — kloriid-iooniga Cl', mis tekib nende ühendite vesilahustes), siis kasutatakse hõbenitraati kloori iooni kindlaksmääramiseks lahuses. Järelikult on $AgNO_3$ kloori iooni Cl' reaktiiviks.

§ 5. **Kloori hapnikühendid.** Kloor hapnikuga otseselt ei ühine. Kaudsel teel aga õnnestub saada rida kloori ühendeid hapnikuga.

Toome kloori hapnikühendite põhirühmad (sulgudes on oletatavad ühendid, mida pole veel saadud):

Oksüüdid	Happed	Soolad
Cl_2O	$HClO$	$KClO$
dikloorooksüüd	hüpokloorishape	kaaliumhüpoklorit
(Cl_2O_3)	$HClO_2$	$KClO_2$
dikloortrioksüüd	kloorishape	kaaliumklorit
ClO_2	—	—
kloordioksüüd		
(Cl_2O_5)	$HClO_3$	$KClO_3$
dikloorpentoksüüd	kloorhape	kaaliumkloraat
Cl_2O_7	$HClO_4$	$KClO_4$
dikloorheptoksüüd	perkloorhape	kaaliumperkloraat

Toome kloori hapnikku-sisaldavate hapete struktuurvalemid:



Nagu need valemid näitavad, on kloor hapnikühendites +1-, +3-, +5- ja +7-valentne. Kloori aatomi väline elektronkiht sisaldab 7 elektroni. Kloori aatom annab hapnikühendite tekkimisel järk-järgult neid elektrone ära, kusjuures tekivad positiivsed kloori ioonid mitmesuguse valentsiastmega. Tema kõrgeim valents hapniku suhtes on +7.

Hüpokloorishape ($HClO$) on ebapüsiv. Teda on saadud ainult väga nõrkade lahustena. Juba külmalt ta järk-järgult laguneb, eraldades aktiivset hapnikku:

$$HClO = HCl + O$$

hüpokloorishape — soolhape — aktiivne hapnik

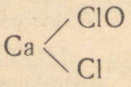
Hüpokloorishappe soolasid nimetatakse **hüpoklorititeks**. Neid saadakse kloori toimel leelistesse külmalt, näiteks:

$$\underset{\text{naatrium-hüdroksüüd}}{2NaOH} + Cl_2 = \underset{\text{naatrium-hüpoklorit}}{NaClO} + NaCl + H_2O$$

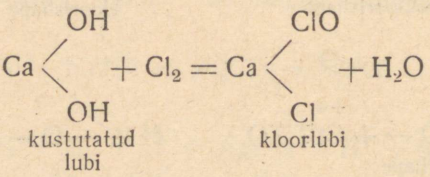
Saadud lahust, mis sisaldab naatriumhüpokloritit ja naatriumkloriidi, nimetatakse Javelle'i veeks.

Tehnikas valmistatakse Javelle'i vett keedusoola elektrolüüsi teel.

Kloori toimel kustutatud lubjasse $[Ca(OH)_2]$ saadakse tehnilist produkti — **kloorlupja**, mille koostist saab väljendada järgmise valemiga:

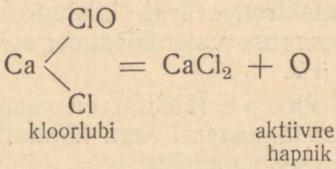


Järelikult on kloorlubi segasool: ühe metalliga on ühendatud kahe happe — hüpokloorishappe ja soolhappe — jäägid (happejääk ClO on negatiivselt ühevalentne). Kloorlubja saamise reaktsiooni võrrand on järgmine:



Hüpokloorishappe soolad lagunevad soojendamisel, eraldades seejuures aktiivset hapnikku:

$$\underset{\text{naatrium-hüpoklorit}}{NaClO} = NaCl + \underset{\text{aktiivne hapnik}}{O}$$



Aktiivne hapnik valastab paljusid värvaineid, mille tõttu hüpokloorishappe soolad on saanud pleegitavate soolade nimetuse. Hüpokloritite pleegitavaid omadusi kasutatakse tehnikas. Naat-

riumhüpoklorit ja kloorlubi leiavad kasutamist tekstiil- ja paberitööstuses. Kloorlupja kasutatakse peale selle suurtes hulkades desinfektsiooni otstarbeks. Temaga puistatakse üle väljakäigukohad, prügikastid jne.

Kloorlubi lagundab (teeb kahjutuks) keemilisi ründeaineid. Ipriidiga näiteks reageerib kloorlubi väga energiliselt (mõnikord isegi süttides), kusjuures ipriit laguneb kahjutuiks aineiks. Kloorlubi lagundab ka ljuisiiti. Ta on üks paremaid keemiliste ründeainete degaseerimise vahendeid.

Õhus leiduva süsihappegaasi toimel teostub niiskuse puudumisel järkjärguline kloori eraldumine kloorlubjast:

$$Ca\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix} + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2\uparrow$$

millest on tingitud ka selle lubja omapärane lõhn.

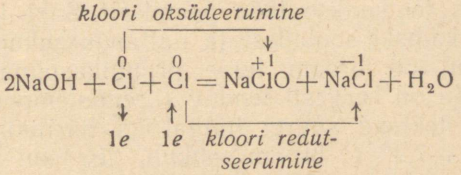
Kaaliumhüdroksüüdi kuumast lahusest kloori läbilaskmisel tekib bertolee sool (kaaliumkloraat) ($KClO_3$):

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

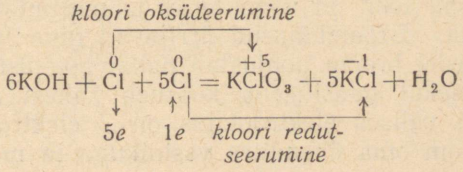
Vaatleme leelise ja kloori vahel toimuvat reaktsiooni elektroniteooria seisukohalt.

Nimetatud ainete reageerimisel tekivad külmalt hüpokloritid ja soojendamisel kloraadid. Nendes reaktsioonides on üks kloori aatom redutseerija ja teine oksüdeerija, nagu nähtub järgnevatest võrranditest.

Külmalt toimuv reaktsioon:



Soojendamisel toimuv reaktsioon:



Soojendamisel toimub sügavam kloori elektroniline oksüdeerumisprotsess: esimesel juhul annab oksüdeeritav kloori aatom ära ühe elektroni (tekib positiivselt ühevalentne Cl^{+1}-ioon), teisel juhul annab elektriliselt neutraalne kloori aatom ära 5 elektroni [tekib positiivselt viievalentne ioon Cl^{+5}, mis sisaldub kaaliumkloraadi ($KClO_3$) molekulis].

Käesoleval ajal saadakse bertolee soola tehnikas kaaliumkloriidi elektrolüüsi teel.

Bertolee sool on valge kristalne pulber. Ta lahustub vees hästi. Bertolee sool on tuleohtlik ja mürgine.

Bertolee soola kasutatakse laialdaselt tikutööstuses (kuulub tikupea koostisse). Peale selle kasutatakse teda mõne mäeasjanduses kasutatava lõhkeaine valmistamiseks. Edasi kasutatakse teda arstiteaduses, keemialaboratooriumides, värvainete tööstuses, ilutulestiku valmistamisel, trükitööstuses jne.

Aeglasel, ilma katalüsaatorita soojendamisel bertolee sool laguneb osaliselt järgneva võrrandi kohaselt:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

$KClO_4$ — k a a l i u m p e r k l o r a a t — on perkloorhappe ($HClO_4$) sool. Perkloorhape on liikuv vedelik, mis oma vesilahustes tuletab meelde väävelhapet. Orgaaniliste ainetega kokkupuutel tekib süttimine.

§ 6. Broom ja tema ühendid. Broomi ühendeid (NaBr, $MgBr_2$ jt.) leidub mõningate järvede vees (Saki järv Krimmis) ja Solikamski soolades. Väga väikestes hulkades leidub broomi merevees (umbes 0,0066%), veidi suuremal määral (umbes 0,02%) naftapuuraukudest koos naftaga väljavoolavas vees.

NSV Liidus toodetakse teda peamiselt Saki järve veest, aga samuti ka Solikamski sooladest ja naftapuuraukude veest.

Puhtal kujul on broom tume pruunikaspunane vedelik, erikaaluga 3,14. Ta on kergesti lenduv (keemistemperatuur 58,7° C). Broomi aurud tekivad suurel hulgal ka harilikul temperatuuril. Temperatuuril —7,3° C broom tahkub. Broomi lahustuvus vees on väike: temperatuuril 20° C sisaldab broomi küllastunud lahus 3,4% broomi kaalu järgi. Seda lahust nimetatakse b r o o m v e e k s. Broomi lõhn on väga terav ja meenutab teataval määral kloori lõhna. Broomi aurud ärritavad nina ja hingamisteede limanahka. Vedel broom põhjustab nahal põletushaavu.

Broomi molekul gaasilisena koosneb kahest aatomist (Br_2). Broomi aatomi välises elektronkihis on 7 elektroni. Selle tõttu moodustab broom oma ühendites vesinikuga ja metallidega nega-

tiivselt ühevalentseid ioone (Br^-). Suurim võimalik positiivne valents on +7. Broomi ühendeid aga, mis sisaldaksid $\overset{+}{Br}$-ioone, seni ei ole saadud (on saadud vaid positiivselt viievalentse broomi ühendeid). Keemilistelt omadustelt on broom üldiselt sarnane klooriga: ühineb vesinikuga ja metallidega, on pleegitavate omadustega, kusjuures ka siin see reaktsioon on sekundaarne.

Broom ühineb väga energiliselt metallidega ja paljude metalloididega. Seetõttu kuulub ka tema energiliste metalloidide hulka.

Sarnasuse kõrval klooriga on tal ka erinevusi. Nii ühineb broom vesinikuga palju raskemini kui kloor ja seejuures ilma plahvatuseta. Kloor tõrjub broomi selle ühenditest välja, näiteks:

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Na^{\cdot} + 2Br' + \overset{0}{Cl_2} = 2Na^{\cdot} + 2Cl' + \overset{0}{Br_2}$$

$$2Br' + \overset{0}{Cl_2} = \overset{0}{Br_2} + 2Cl'$$

Nii oksüdeerus reaktsiooni jooksul bromiid-ioon lihtaineks (elektriliselt neutraalsete aatomitega), kuna kloor redutseerus negatiivselt ühevalentseteks ioonideks.

Iooniline reaktsioon näitab selgelt, et klooril on valentselektronidega suurem sugulus kui broomil (kloor võtab valentselektroni bromiid-ioonilt Br' ära).

Analoogiliselt toimub ka reaktsioon KBr ja Cl_2 vahel:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

Broom aga ei suuda kloori tema ühenditest välja tõrjuda.

Broomvesinik (HBr) on värvuseta, terava lõhnaga, vees kergesti lahustuv gaas (üks ruumala vett lahustab temperatuuril 10° C 580 ruumala HBr). Lahusel on kõik happe omadused ja teda nimetatakse broomvesinikhappeks.

Broomvesinikhape on omadustelt sarnane soolhappega.

Broomvesinikhappe soolasid nimetatakse bromiidideks: naatriumbromiid (NaBr) ja kaaliumbromiid (KBr) on valged kristalsed ained. Nende lahused on arstimid. Suurt kasutamist leiab hõbebromiid (AgBr). Ta on vees lahustumatu ja teda saadakse hõbenitraadi lahuse reageerimisel mingi broomisoola lahusega, näiteks:

$$AgNO_3 + NaBr = AgBr\downarrow + NaNO_3$$

Valguse käes hõbebromiid laguneb ja eraldab metallilist hõbedat, mis seejuures mustub (peenepulbriline hõbe on musta värvusega). Hõbebromiidi ja hõbekloriidi valgustundlikkusele on rajatud nende kasutamine fotograafias.

Hõbeda halogeniidide lagunemist valguse mõjul võib väljendada järgmiste võrranditega:

$$AgCl^* = Ag + Cl$$
$$AgBr^* = Ag + Br$$
$$AgJ^* = Ag + J$$

(tähekesega on märgitud valguse poolt „ergastatud" molekulid). Aine lagunemist valguse mõjul nimetatakse fotolüüsiks. Ka eelmainitud vesinikperoksüüdi lagunemine valguse mõjul oli fotolüütiline protsess.

Kloori ja vesiniku vahelises reaktsioonis kutsub valgus esile nende ainete ühinemise. See on lihtsama fotosünteesi näiteks. Fotosünteesi reaktsioonid on nende protsesside aluseks, mis toimuvad taimedes valguskiirte mõjul.

Broomi ja hapniku ühenditest märgime: HBrO — hüpobroomishape ja $HBrO_3$ — broomhape. Need happed moodustavad rea soolasid. Broom on neis vastavalt +1- ja +5-valentne. Ühendeid, mis sisaldaksid positiivselt 7-valentset broomi, ei ole seni saadud.

§ 7. Jood ja tema ühendid. Joodi ühendeid leidub looduses väiksemal määral kui broomi omi. Vähene hulk joodi leidub merevees joodisoolade näol. Mõned vetikad (merikapsas) koondavad joodi, mis kuulub nende kudede koostisse. Nende vetikate põletamisel järelejäävas tuhas esineb jood metalljodiidi näol. Seda tuhka kasutataksegi joodi saamise tooraineks. Peale selle toodetakse NSV Liidus joodi naftapiirkondades naftapuuraukude veest, kus teda sisaldub umbes samal määral nagu broomigi.

Puhtal kujul on jood tahke, metalse läikega kristalne aine. Tema erikaal on 4,9. Joodi lõhn sarnaneb kloori ja broomi lõhnaga, on aga palju nõrgem. Joodi aurud on violetse värvusega, nende koostis on J_2. Jood lahustub vees raskesti: 100 g vett lahustab umbes 0,03 g joodi. Paliu suurema lahustuvusega on jood kaaliumjodiidi või naatriumjodiidi lahuses. Piirituses, bensiinis, kloroformis ja väävelsüsinikus lahustub jood hästi. Soojendamisel aurub jood ilma veeldumata, moodustades tumevioletseid aurusid, mis jahtudes uuesti tahkuvad (sublimeerumine). Sel teel puhastatakse joodi lisanditest. Teatud tingimustes on võimalik joodi ka sulatada (sulamistemperatuur 113,5° C) ja vedelat joodi soojendada keemiseni (keemistemperatuur 184,4° C).

Joodil on väga suur osa (seni veel lõplikult selgitamata) loomade organismis. Jood (tema keeruka orgaanilise ühendi türo-

siini näol) koguneb loomade kilpnäärmesse, mille korralikust funktsioneerimisest oleneb tunduval määral organismi seisukord (kilpnäärme haigestumine põhjustab inimesel raskeid häireid: basedovi tõbi, vaimse tegevuse nõrgenemine jne.).

Jood on samuti tüüpiline metalloid. Keemiliste omaduste poolest on ta sarnane klooriga ja broomiga. Joodi aatomite välises elektronkihis on 7 elektroni. Seoses sellega moodustavad joodi aatomid negatiivselt ühevalentseid ioone (J^-). Kõrgeim positiivne valents on joodil +7 (moodustab joodi ioone J^{+7}). Jood ühineb otseselt peaaegu kõikide metallidega ja paljude metalloididega. Vesinikuga moodustab ta ühendi HJ — gaasi, mille vesilahusel on kõik happe omadused (joodvesinikhape). Joodvesinikhappe soolasid nimetatakse jodiidideks. Naatriumjodiidi (NaJ) kasutatakse arstiteaduses, hõbejodiid (AgJ) — vees raskelt lahustuv sool (1 : 30 000 000) — leiab kasutamist fotograafias. Mõningaid jodiide kasutatakse värvimistööstuses. Ühendites vesinikuga ja metallidega on jood negatiivselt ühevalentne.

Sarnasuse kõrval teiste halogeenidega on joodil ka rida erinevusi. Nii ühineb ta vesinikuga ainult soojendamisel üle 200° C, kusjuures see reaktsioon on pöörduv:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

Edasi, kloori või broomi ühinemisel vesinikuga eraldub soojust:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44{,}0 \text{ kcal}$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr + 16{,}8 \text{ kcal}$$

s. t. need reaktsioonid on eksotermilised. Joodi ja vesiniku ühinemise reaktsioon aga on endotermiline:

$$H_2 + J_2 = 2HJ - 12{,}0 \text{ kcal}$$

Joodvesinik on ebapüsiv. Nõrgal soojendamisel laguneb ta joodiks ja vesinikuks:

$$2HJ = H_2 + J_2$$

Kloor tõrjub ta tema ühenditest välja, näiteks:

$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2$$

Joodi tõrjub tema ühenditest välja ka broom, näiteks:

$$2KJ + Br_2 = 2KBr + J_2$$

Joodiga kloori või broomi nende ühenditest välja tõrjuda ei õnnestu.

Joodi kindlaksmääramiseks on olemas väga tundlik reaktsioon: ka väga väikesed joodikogused värvivad tärklisekliistri intensiivselt siniseks. Soojendamisel värvus kaob, jahtumisel aga ilmub uuesti.

Joodi hapnikühenditest märgime: J_2O_5 — dijoodpentoksüüd, HJO_3 — joodhape, HJO_4 — perjoodhape. Jood on nendes ühendites vastavalt +5- ja +7-valentne.

Nimetame veel üht halogeeni, mille avastas F. Allison (1932), — astatiinum (keemiline märk At). Aatomkaal 211.

§ 8. Halogeenide rühma üldine ülevaade. Toome tabelina andmed üksikute halogeenide rühma elementide kohta:

Element	Aatomkaal	Järjekorra nr.	Aatomi tuuma laeng	Elektronide üldarv aatomis	Elektronide arv kihtides				
					K	*L*	*M*	*N*	*O*
F	19,00	9	+9	9	2	7			
Cl	35,457	17	+17	17	2	8	7		
Br	79,916	35	+35	35	2	8	18	7	
J	126,92	53	+53	53	2	8	18	18	7

Nagu sellest tabelist nähtub, on kõikide halogeenide rühma elementide aatomite välise elektronkihi struktuur ühesugune: ta sisaldab 7 elektroni. Selle tõttu nad võivad moodustada negatiivselt ühevalentseid ioone. Kõrgeim positiivne valents on nendel elementidel (peale fluori ja broomi) +7.

Kõik halogeenid ühinevad vesinikuga, moodustades järgmise koostisega ühendeid: HF, HCl, HBr, HJ. Nende ühendite koostist saab väljendada ühe üldise valemiga: HR, kus R on üks halogeenidest. Kõikides ühendites vesinikuga ja metallidega on halogeenid negatiivselt ühevalentsed. Halogeenide ühendid vesinikuga on terava lõhnaga gaasid, mis õhus suitsevad ja vees hästi lahustuvad, moodustades omadustelt sarnaseid happeid, üldise valemiga HR (R — üks halogeenidest). Need happed moodustavad vesiniku asendamisel metalliga rea omadustelt ja koostiselt sarnaseid soolasid, mida nimetatakse halogeniididiks, näiteks: naatriumi halogeniidid — NaF, NaCl, NaBr ja NaJ, kaaliumi halogeniidid —

KF, KCl, KBr ja KJ, kaltsiumi halogeniidid — CaF_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2, alumiiniumi halogeniidid — AlF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlJ_3 jne. Neid soolasid võib saada vastavate metallide otsesel ühinemisel halogeenidega.

Halogeenide sarnasus ei piirdu ainult vaadeldud juhtudega. See avaldub ka teistel juhtudel (näiteks koostiselt sarnaste ühendite moodustamine väävliga, fosforiga jne.).

Sarnasuse kõrval on halogeenidel omavahel ka tunduvaid erinevusi. Need erinevused on seotud aatomi mõõdete ja massi suurenemisega, vahepealsete elektronkihtide arvu kasvamisega aatomi tuuma ja välise elektronkihi vahel. Nii on fluoril küllastumata väline elektronkiht (arvates tuumast) teiseks kihiks, kloori aatomis — kolmandaks, broomil neljandaks ja joodi aatomis — viiendaks. Vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisega väheneb valentselektronide ja aatomi tuuma vahelise sideme tugevus.

Gramm-aatomi metalloidi üleminekul ioonideks (s. t. metalloidide aatomite poolt elektronide juurdevõtmise protsessis) toimub soojuse eraldumine. Soojuse hulk on seoses aatomite ja valentselektronide sugulusastmega (nn. elektroniline sugulus). Halogeenide kohta on vastavad andmed järgmised:

Elektronprotsessi skeem	kcal gramm-aatomi kohta
$F + e = F^-$	95
$Cl + e = Cl^-$	87
$Br + e = Br^-$	82
$J + e = J^-$	74

Need arvud näitavad, et suurimat sugulust valentselektronide suhtes avaldab fluor, temale järgnevad kloor, broom ja lõpuks jood.

Vastavalt sellele on kõige energilisemaks metalloidiks fluor, kõige vähem energiliseks — jood. See ilmneb ka halogeenide keemilistes omadustes. Nimetatud asjaolu avaldub tugeval määral halogeenide vesinikühendite tekkimise soojuslikus efektis, nagu nähtub järgnevatest termokeemilistest andmetest:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 128 \text{ kcal}$$
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44 \text{ „}$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr + 16{,}8 \text{ „}$$
$$H_2 + J_2 = 2HJ - 12 \text{ „}$$

Suurim hulk soojust eraldub fluori ühinemisel vesinikuga, kuna aga joodvesiniku tekkimine on isegi endotermiline reakt-

sioon. Fluor ühineb vesinikuga isegi pimedas plahvatades ja ilma soojendamiseta, jood aga ühineb vesinikuga ainult soojendamisel.

Halogeenide sidemete tugevus vesinikuga väheneb samas järjestuses: püsivaim on fluorvesinik ja kõige vähem püsiv on joodvesinik [1].

Samas järjestuses nagu vesinikühendite puhul, väheneb ka halogeensoolade tekkimise soojus. Näiteks naatriumi soolade kohta on saadud järgmised andmed:

$$2Na + F_2 = 2NaF + 273{,}2 \text{ kcal}$$
$$2Na + Cl_2 = 2NaCl + 195{,}4 \text{ „}$$
$$2Na + Br_2 = 2NaBr + 182 \text{ „}$$
$$2Na + J_2 = 2NaJ + 154 \text{ „}$$

Halogeenide aatomite sugulusastme muutumine valentselektronide suhtes avaldub ka ühe halogeeni teise poolt ühenditest väljatõrjumise reaktsioonides. Nii tõrjub fluor kergesti välja kloori, broomi ja joodi nende ühenditest vesinikuga ja metallidega, kloor tõrjub välja ainult broomi ja joodi (aga mitte fluori), kuna broom on suuteline välja tõrjuma ainult joodi. Sama asjaolu (s. t. halogeenide sugulusastme muutumine valentselektronide suhtes) avaldub teravalt ka halogeenide hapnikühendite tekkimisel. On selge, et mida tugevamalt halogeen oma elektrone kinni hoiab, seda raskem on hapnikul neid halogeenilt ära võtta.

Tõepoolest, oksüdeerumisreaktsioon, mis seisab elektronide äravõtmises halogeenide aatomite välisest elektronkihist, teostub broomil ja joodil kergemini kui klooril. Joodi hapnikühendid on püsivamad kui samad broomi ja kloori ühendid. Fluori hapnikühendite saamine on väga raske isegi kaudsel teel.

Nii me näeme, et halogeenide individuaalsed omadused muutuvad täiesti seaduspäraselt ja vastavas järjestuses ühelt halogeenilt teisele üleminekul. See seaduspärasus ei esine mitte ainult halogeenide keemiliste omaduste, vaid ka rea füüsiliste omaduste suhtes. Nii tõusevad koos halogeenide aatomkaalu suurenemisega ka nende sulamistemperatuur, keemistemperatuur jne. (vt. tabelit lk. 263).

---

[1] Halogeenvesinike püsivuse all mõistetakse siin nende püsivust lihtaineteks lagunemise vastu (vesinikuks ja vastavaks halogeeniks).

Halogeenide omaduste tabel.

Omadused	Fluor F	Kloor Cl	Broom Br	Jood J
Aatomkaal	19,000	35,457	79,916	126,92
Värvus gaasilises olekus	hele rohekas-kollane	rohekas-kollane	punakas-pruun	tume-violetne
Erikaal	1,11 (vedel)	1,57 (vedel)	3,14 (vedel)	4,94 (tahke)
Sulamistemperatuur (°C)	— 223	— 100,5	— 7,3	+ 113,5
Keemistemperatuur (°C)	— 187	— 33,9	+ 58,7	+ 184,4
Elektronide juurdevõtmisel eralduv soojushulk elemenci gramm-aatomi kohta kcal	> 170	+ 89	+ 87	+ 82
Vesinikühendite tekkimisel vabanev (+) või neelduv (—) soojus kcal	+ 128	+ 44,0	+ 16,8	— 12,0
Teiste halogeenide nende ühenditest väljatõrjumise võime	tõrjub kõik teised halogeenid välja	tõrjub välja broomi ja joodi	tõrjub välja joodi	—
Kuidas ühineb vesinikuga	pimedas plahvatusega soojendamata	valguse käes plahvatusega	soojendamisel	soojendamisel üle 200° C
Elektronide arv välises elektronkihis (valentselektronide arv)	7	7	7	7
Elemendi negatiivne valents	— 1	— 1	— 1	— 1
Kõrgeim positiivne valents	—	+ 7	+ 5	+ 7

Käsitletut kokku võttes võib öelda järgmist:

1. Fluor, kloor, broom ja jood moodustavad üksteisega sarnanevate elementide rühma.

2. Halogeenide rühma elementide sarnasus põhineb nende aatomite välise elektronikihi sarnasusel: kõikide halogeenide aatomite väliskihis on 7 elektroni. Seoses sellega on kõik halogeenid oma ühendites vesinikuga ja metallidega negatiivselt ühevalentsed. Kõrgeim võimalik positiivne valents on neil +7 (ta esineb ainult klooril ja joodil; fluor on ainult negatiivselt ühevalentne; seitsmevalentse broomi ühendeid pole seni õnnestunud saada).

3. Sarnasuse kõrval esinevad halogeenidel ka individuaalsed erinevused. Seoses aatomi massi (aatomkaalu), aatomi tuuma laengu ja vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisega vähenevad halogeenide metalloidsed omadused ja keemiline aktiivsus.

Laboratoorsed tööd.

22. töö. Kloori oksüdeerivad omadused.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kloorvesi, indigo- ja lakmuselahus.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Valada katseklaasi veidi lahjendatud indigolahust ja lisada sinna kloorvett. Mis toimub?

2. Katseklaasi valada vett, lisada veidi lakmuselahust ja valada juurde kloorvett. Loksutada katseklaasi sisu. Mis toimub?

3. Missugustele kloorvee omadustele osutavad kaks viimast katset? Nimetada, missugust osa etendas seejuures vesi. Kirjutada vee ja kloori vahelise reaktsiooni võrrand.

23. töö. Kloorvesiniku saamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kuiv keedusool, väävelhape (lahjenduses: 60 cm^3 vett ja 140 cm^3 kontsentreeritud väävelhapet, erik. 1,84), $AgNO_3$, NaCl, $CaCl_2$ lahused, soolhape, vatt, punane lakmuspaber.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaas gaasi ärajuhte toruga, kuivad ja puhtad katseklaasid, suur portselankauss, statiiv klambriga, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Puistata katseklaasi peeneks hõõrutud keedusoola (mitte üle veerandi katseklaasi mahust) ja sellele valada (ettevaatlikult) väävelhapet sellisel hulgal, et ta soola hästi ära niisutaks.

2. Sulgeda katseklaas korgiga, mida läbistab gaasi ärajuhte toru, ja asetada katseklaas statiivi, nagu on näidatud joonisel 62.

3. Valada vett portselankaussi.

4. Asetada gaasi ärajuhte toru alla puhas katseklaas või väike purk, nagu on näidatud joonisel 62.

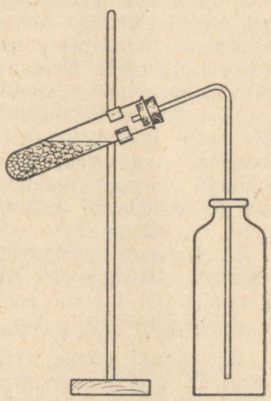
5. Soojendada keedusoola ja väävelhappe segu (ettevaatlikult). Varsti ilmub katseklaasi ülemises osas valge suits. Mis suits see on? Millele osutab selle suitsu ilmumine?

6. Niipea kui katseklaas on täitunud kloorvesinikuga (mida saab otsustada katseklaasi suudmel tekkiva valge suitsu järgi), võtta ta ettevaatlikult toru alt ära ning hoides teda nimetis- ja keskmise sõrme vahel, katta ava pöidlaga.

7. Katseklaasi suudmega allapoole pöörates ja pöialt eemaldamata lasta katseklaas vette ning siis võtta pöial ära. Mis toimub? Kas kloorvesinik lahustub vees hästi?

8. Vee all katta katseklaasi suue uuesti pöidlaga, tõsta katseklaas veest välja ja pöörata uuesti õigesse asendisse. Missugune aine on nüüd katseklaasis? Kirjutada keedusoola ja väävelhappe vahel toimunud reaktsiooni võrrand (tekib naatriumvesiniksulfaat).

Märkus. Katseklaasi täitmist kloorvesinikuga ja katset selle lahustumise kohta vees soovitatakse korrata mitu korda (võtta kuivad katseklaasid).



Joon. 62. Seadis kloorvesiniku saamiseks.

HCl saamise lõpetamisel seadis lahti monteerida ja reageeriva seguga katseklaasi valada vett.

9. Selleks et veenduda, kas katseklaasis on hape, proovida vedelikku sinise lakmuspaberiga.

Kas saab lakmuspaberiga kindlaks teha, et katseklaasis on just soolhape?

10. Valada väike osa lahusest teise katseklaasi ja lisada 2—3 tilka hõbenitraati. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand (molekulaarne ja iooniline).

11. Kahte puhtasse katseklaasi valada veidi naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi. Lisada kumbagi katseklaasi 2—3 tilka hõbenitraadi lahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja ioonilisel kujul). Võrrelda saadud sademeid eelmises katses tekkinud sademetega (vt. p. 10).

12. Mis teha, kui on tarvis tõestada, mida sisaldab katseklaas:

a) kas mingisugust hapet,

b) kas soolhapet?

Missugused kaks reaktiivi on selleks vajalikud?

24. töö. Katsed broomiga ja joodiga.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kloorvesi, broomvesi, KBr (või NaBr), KJ (või NaJ) lahused, tärklisekliister, bensiin (või bensool). Välja panna: broom, kristalne KJ, $AgNO_3$ lahus ja destilleeritud vesi.

b) Nõud ja seadised:

Statiiv katseklaasidega, piirituslamp, klambrid katseklaasi hoidmiseks.

Töö teostamise kord:

a) Halogeeni väljatõrjumine tema ühendeist teise halogeeni poolt.

1. Valada katseklaasi vett, lisada 1—2 cm^3 KJ lahust ja 1 cm^3 bensiini või bensooli.

2. Samasse katseklaasi valada veidi kloorvett ja tugevasti loksutada. Anda vedelikele aega kaheks kihiks jaguneda. Mis toimub? Kirjutada võrrand reaktsiooni kohta, mis kulgeb broomi väljatõrjumisel kloori poolt (molekulaarsel ja iooniliselkujul). Missugusel elemendil — broomil või kloril — on valentselektronidega suurem sugulus?

3. Puhtasse katseklaasi valada 1—2 cm^3 KJ (või NaJ) lahust ja sellele peale veel 1 cm^3 bensiini või bensooli. Lisada katseklaasi veel kloorvett ja loksutada. Anda vedelikele aega kahte kihti jaguneda. Mida võib täheldada? Kirjutada võrrand reaktsiooni kohta, mis kulgeb joodi väljatõrjumisel kloori poolt (molekulaarsel ja iooniliselkujul). Missugusel elemendil, kas joodil või klooril, on valentselektronidega suurem sugulus?

4. Teostada analoogiline katse, valades katseklaasi veidi KJ lahust ja broomvett. Mis toimub? Kirjutada võrrand reaktsiooni kohta, mis kulgeb joodi väljatõrjumisel broomi poolt (molekulaarsel ja iooniliselkujul).

b) Broomi reageerimine metallilise magneesiumiga.

Katseklaasi valada veidi broomvett ja lisada sinna pulbrilist magneesiumi. Loksutada. Mis toimub broomiga? Kirjutada magneesiumi ja broomi ühinemise reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja iooniliselkujul).

c) Joodi lahustuvus.

1. Asetada katseklaasi joodikristallike ja valada sinna 1—2 cm^3 vett. Loksutada ja veenduda, kas jood lahustub vees.

2. Samasse katseklaasi valada 1 cm^3 kaaliumjodiidi (või naatriumjodiidi) lahust ja uuesti loksutada. Veenduda, kas joodikristall lahustus (lahus säilitada järgneva katse jaoks).

3. Katseklaasi asetada joodikristallike ja lisada sinna piiritust (või eetrit või bensiini). Kas jood lahustub?

d) Joodtärklise reaktsioon.

1. Katseklaasi valada veidi lahjendatud tärkliseklliistrit ja lisada sinna mõni tilk joodi lahust joodkaaliumis. Mis toimub?

2. Soojendada sinist joodtärklise ühendit sisaldavat katseklaasi. Mis toimub?

3. Saadud tulise, värvuseta joodtärklise lahusega katseklaasi jahutada. Mis toimub?

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused elemendid kuuluvad halogeenide rühma?
2. Kirjeldada fluori füüsilisi ja keemilisi põhiomadusi.
3. Missuguste ühendite näol on fluor looduses peamiselt levinud? Mis on sulapagu ja milleks teda kasutatakse?
4. Mis on fluorvesinikhape ja milles seisab tema iseärasus?
5. Nimetada kloori tähtsamad looduses leiduvad ühendid.
6. Kirjeldada kloori füüsilisi ja keemilisi põhiomadusi.

7. Mis on soolhape? Mispärast suitseb kontsentreeritud soolhape õhu käes?

8. Kirjutada kloorvesiniku tekkimise reaktsiooni võrrand (naatriumkloriidist väävelhappe toimel, mille juures tekib neutraalne sool) ja võrrandi järgi arvutada, kui palju väävelhapet (80%-list) on tarvis 200 kg soolhappe tootmiseks.

9. Nimetada tähtsamad soolhappe soolad.

10. Kirjutada alumiiniumkloriidi, raud(II)kloriidi, raud(III)kloriidi, raud(II)-bromiidi, naatriumkloriidi, elavhõbekloriidi, elavhõbe(II)kloriidi valem.

11. Nimetada, missugusel teel on võimalik avastada lahuses kloori ioonide olemasolu. Missugust reaktiivi tuleb selleks kasutada? Kirjutada nende reaktsioonide molekulaarsed jaioonilised võrrandid, arvestades, et uuritav lahus sisaldab a) soolhapet, b) naatriumkloriidi, c) ammooniumkloriidi.

12. Kirjutada tähtsamate kloori ja hapniku ühendite valemid.

13. Kui suur on kloori valents vesiniku ja hapniku suhtes?

14. Anda lihtainete broomi ja joodi võrdlev iseloomustus.

15. Kirjutada broomvesinikhappe ja joodvesinikhappe valemid. Mis on bromiidid ja jodiidid? Tuua näiteid.

16. Anda üldine halogeenide rühma ülevaade, eriti aga nimetada:

a) missugune halogeen on kõige metalloidsem ja missugune kõige metallilisem?

b) missugusel halogeenide rühma elemendil on valentselektronidega suurim sugulus?

c) kuidas tõestada, et näiteks klooril on valentselektronidega suurem sugulus kui joodil? Kirjutada vastavate reaktsioonide molekulaarsed ja ioonilised võrrandid;

d) kui suured on halogeenide valentsid vesiniku ja hapniku suhtes?

e) tuua vesiniku kõikide halogeenühendite üldine võrrand. Kirjutada nende ioniseerumise üldine võrrand.

XIII peatükk.

Väävel ja tema ühendid.

§ 1. Väävli leidumine looduses. Väävel on looduses laialt levinud element. Eheda väävli rikkalikud lademed NSV Liidus asuvad Kesk-Volga rajoonis (Aleksejevka, Vodinka) ja Kesk-Aasias (Sor-su leiukoht Usbeki NSV-s, Tšangõrtaš Kirgiisi NSV-s ja Gaurdak ning Kara-kum Turkmeeni NSV-s). Rikkalikke eheda väävli leiukohti on ka USA-s (Louisianas, Texases), Itaalias ja teistes maades.

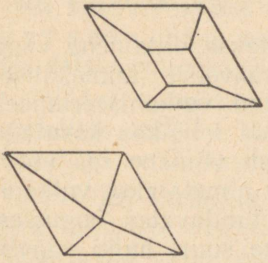
Looduses leidub väävlit sagedamini mitmesuguste ühendite näol. Erilise tähtsusega on väävli ühendid metallidega: FeS_2 — rauapüriit, ZnS — tsinkhelk, Cu_2S — vaseläik, PbS — seatinaläik, Ag_2S — hõbeläik jne. Veel sagedamini leidub väävlit mineraalide näol: kips — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhüdriit — $CaSO_4$, glaubrisool (mirabiliit) — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, raskepagu — $BaSO_4$, mõrusool — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ jt. Edasi kuulub väävel valkude koostisse (järelikult leidub teda taim- ja loomorganismides), sisaldub kivisões, vähesel määral naftas, merevees jne.

§ 2. Väävli saamine. Varemalt kasutati peamiselt vulkaanilise päritoluga väävlit. Käesoleval ajal minnakse NSV Liidus üle väävli saamisele vääveldioksüüdist (SO_2), mis tekib kõrvalainena metallide tootmisel väävlimaakidest, samuti aga leidub ka kivisõe töötlemisel saadavates gaasides. Tähtsaks väävli saamise allikaks on väävlimaakide rikastamise jäätmed. Laialdaselt kasutatakse Volga rajoonis ja mujal avastatud eheda väävli lademeid.

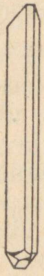
Puhastamise otstarbel väävlit destilleeritakse. Seejuures saadavad väävli aurud juhitakse kivist kambritesse. Nende aurude esimesed kvantumid, sattudes külma ruumi, sadestuvad peene kollase pulbrina (väävelõis). Kambri seinte soojenedes väävel koguneb vedelikuna. Vedel väävel lastakse ümmargustesse vormidesse, kus ta tardub pulkadena.

§ 3. **Väävli allotroopia.** Väävlil on mitu allotroopset kuju. Levinum on oktaeedriline väävel (joon. 63). Need on kollase värvusega kristallid, mille erikaal on 2,05, sulamistäpp 113° C; nad lahustuvad hästi väävelsüsinikus. Sulatatud väävli tardumisel tekivad teistsuguse kujuga kristallid — prismaatiline väävel (joon. 64). Prismaatiline väävel läheb harilikul temperatuuril aeglaselt üle oktaeedriliseks. Prismaatilise väävli sulamistemperatuur on 119° C. Ka tema lahustub väävelsüsinikus.

Keeva väävli valamisel külma vette tekib a m o r f n e (plastiline) väävel — poolläbipaistev pehme elastne pruun mass. Plasti-



Joon. 63. Oktaeedriline väävel.



Joon. 64. Prismaatiline väävel.



Joon. 65. Plastiline väävel.

line väävel ei lahustu väävelsüsinikus. Õhu käes olles ta muutub aeglaselt oktaeedriliseks väävliks.

On veel rida teisi väävli allotroopseid kujusid. Püsivaim nendest on oktaeedriline väävel, milleks muutuvad harilikul temperatuuril kõik teised väävli allotroopsed kujud. Selle tõttu on tooduslik väävel oktaeedriline.

§ 4. **Väävli füüsilised ja keemilised omadused.** Väävli sulatamisel esineb huvitav nähtus: temperatuuril 113° C on väävel kollane liikuv vedelik; edasisel soojendamisel omandab ta järk-järgult punakaspruuni värvuse ja temperatuuril umbes 250° C ta muutub nii tihedaks, et teda ei saa klaasist välja valada; edasisel soojendamisel ta muutub jälle järjest vedelamaks ja lõpuks temperatuuril 444,5° C hakkab keema, andes oranž-kollaseid aurusid. Jahtumisel need nähtused korduvad vastupidises järjekorras.

Väävel ei lahustu vees; väiksemal või suuremal määral lahustub ta bensoolis, toluoolis, bensiinis, petrooleumis, piirituses, eetris, kloroformis; hästi lahustub ta väävelsüsinikus.

Väävli molekuli aatomiline koostis muutub temperatuuri tõusuga: madalal temperatuuril saab tema koostist väljendada valemiga S_8, temperatuuril 500° C — S_6 ja temperatuuril 1000° C — S_2. Soojendamisel 1700°-ni C ja üle selle dissotsieerub (laguneb) väävli molekul üksikuteks aatomiteks.

Keemilistelt omadustelt on väävel tüüpiline metalloid. Tema aatom sisaldab välises elektronkihis 6 elektroni ja selle tõttu võib ta moodustada negatiivselt kahevalentseid ja positiivselt kuuening neljavalentseid ioone (s. t. ioone $\overset{-2}{S}$, $\overset{+4}{S}$, $\overset{+6}{S}$). Väävel reageerib energiliselt paljude metallide ja metalloididega — ühineb rauaga, tsingiga, vesinikuga, hapnikuga, fosforiga, klooriga jne.

§ 5. Väävli kasutamine. Väävlit kasutatakse lihtainena väga laialdaselt. Tunduval hulgal kasutatakse väävelõit taimekaitsevahendina, samuti kasutatakse väävlit kummi vulkaniseerimisel. Looduslik kautšuk on kleepuv ja otseselt teda tehnikas kasutada ei saa. Väävli kautšukisse viimisel omandab viimane rea väärtuslikke omadusi. Väävli viimist kautšukisse nimetatakse vulkaniseerimiseks. Kui kautšukisse viia väävlit tunduvates kogustes, siis saame kõva eboniidi. Edasi tarvitatakse suuri hulki väävlit tuletikutööstuses, musta püssirohu valmistamisel, pürotehnikas. Arstiteaduses kasutatakse väävlit nahahaiguste ravimisel, keemiatööstuses — väävelsüsiniku valmistamiseks, väävelhappe, ultramariini, tina(IV)sulfiidi (SnS_2) jne. tootmiseks.

§ 6. Väävelvesinik ja sulfiidid. Väävel ühineb kõrgel temperatuuril vesinikuga otseselt, kusjuures tekib gaasiline väävelvesinik (H_2S). Tavaliselt saadakse väävelvesinikku hapete toimel metallide sulfiididesse [peamiselt raud(III)sulfiidisse (FeS)]:

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2$$
$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$$

Väävelvesiniku saamiseks kasutatakse Kipp'i aparaati.

Väävelvesinik on värvuseta, halva lõhnaga (mädamuna lõhn) gaas. 1 liiter väävelvesinikku kaalub normaaltingimustes 1,54 g. Ta tekib orgaaniliste ainete lagunemisel (õhu juurdepääsuta) valkudes ja teistes orgaanilistes ainetes sisalduva väävli arvel. Väävelvesinik on mürgine. Tema tunduvate koguste sissehingamine on hädaohtlik (võib põhjustada surma).

Väävelvesinik põleb. Põlemisel tekivad vääveldioksüüd (SO_2) ja vesi:

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

Kui põleva väävelvesiniku leeki viia külm ese, siis leegi temperatuuri alanemise tõttu toimub gaasi mittetäielik põlemine:

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

Eralduv väävel tekitab portselankausile kollaka kirme.

Väävelvesinik lahustub vees: 1 ruumala vett lahustab temperatuuril 0° C 4,62 ruumala väävelvesinikku, temperatuuril 20° C aga 2,4 ruumala. Seda lahust nimetatakse väävelvesinik-veeks. Tal on happelised omadused: värvib sinise lakmuspaberi punaseks, sisaldab vesinikku, mis asendub metallidega, jne. Selle tõttu võib väävelvesiniku lahust vees nimetada väävelvesinik-happeks. See on väga nõrk hape (tema dissotsiatsiooniaste on detsinormaalses lahuses ainult 0,07%).

Väävelvesinikhappe soolasid nimetatakse sulfiidideks. Kõiki metallide sulfiide, kuigi nad on saadud väävli otsesel ühinemisel metalliga, võib vaadelda kui väävelvesinikhappe soolasid.

Paljude metallide sulfiide võib saada vastavate metallide soolade lahustest väävelvesiniku läbilaskmise teel, kusjuures sulfiidid sadestuvad välja, näiteks:

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

Iooniline võrrand: $Cu^{\cdot\cdot} + S'' = CuS\downarrow$

2. $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3$

Iooniline võrrand: $Pb^{\cdot\cdot} + S'' = PbS\downarrow$

3. $Hg(NO_3)_2 + H_2S = HgS\downarrow + 2HNO_3$

Iooniline võrrand: $Hg^{\cdot\cdot} + S'' = HgS\downarrow$ jne.

Arvestades metallide sulfiidide värvust ja teisi omadusi, samuti ka nende sadestumise tingimusi, võib väävelvesiniku abil mõningaid metalle kindlaks määrata. Selle tõttu leiab väävelvesinik kasutamist analüütilises keemias.

Metallide sulfiidide lahused (näiteks Na_2S) lahustavad väävlit, kusjuures tekivad nn. polüsulfiidid. Näiteks naatriumi puhul on saadud järgmised polüsulfiidid: Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5. Naatriumi polüsulfiidide segu saadakse ka siis, kui sula-

tame väävlit soodaga. Seda ainet nimetatakse väävelmaksaks. Polüsulfiide kasutatakse põllumajanduses taimekaitsevahendina Püriit (FeS_2) on looduslik polüsulfiid.

§ 7. Väävlishappe anhüdriid ja väävlishape. Väävli põlemisel tekib väävlishappe anhüdriid (SO_2) (vääveldioksüüd) ja väike hulgake väävelhappe anhüdriidi (SO_3). Suurel hulgal saadakse vääveldioksüüdi rauapüriidi (FeS_2) põletamisel:

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

Väävelhappe anhüdriid on värvuseta, terava lämmatava lõhnaga mürgine gaas. Eriti hävitavalt mõjub ta taimedele (tehaste lähikonnas, millede jäätmena eraldub vääveldioksüüd, taimestik hävib). Meie tehastes püütakse praegu vääveldioksüüd kinni ja kasutatakse ära. 1 liiter vääveldioksüüdi kaalub 2,93 g. Järelikult on vääveldioksüüd üle kahe korra õhust raskem. Ta veeldub hariliku rõhu juures temperatuuril —10°, 2,5 at surve juures aga harilikul temperatuuril. Selle tõttu säilitatakse vääveldioksüüdi ja kaubastatakse vedelana teraspudelites.

Vääveldioksüüd valastab paljusid värvaineid. Näiteks punane roos muutub põleva väävli kohal hoidmisel värvusetuks. See värvusetuks muutumine on aga teine kui värvusetuks muutumine hapniku atmosfääris tema tekkimise momendil. Viimasel juhul toimub värvaine keemiline lagunemine, esimesel juhul aga moodustab vääveldioksüüd värvainega ebapüsiva värvuseta ühendi. Kui roosi õie lehti niisutada kontsentreeritud soolhappega, siis värvus taastub. Vääveldioksüüdi kasutatakse tehnikas villa, siidi, õlgede jne. pleegitamiseks.

Vääveldioksüüd tapab haigus- ja hallitusidusid jne. Selle tõttu vääveldioksüüdiga desinfitseeritakse keldreid, veinivaate jne.

Vääveldioksüüd lahustub vees hästi. 1 ruumala vett lahustab temperatuuril 20° C 39,4 ruumala SO_2. Lahusel on happelised omadused: tekib väävlishape (H_2SO_3) järgmise võrrandi kohaselt:

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3$$

Vääveldioksüüd on järelikult väävlishappe anhüdriid.

Väävlishape on ebapüsiv. Ta püsib ainult nõrkades lahustes. Kontsentreerumisel ta laguneb väävlishappe anhüdriidiks ja veeks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2\uparrow$$

Selle tõttu näiteks väävelhappe toimel naatriumsulfitisse (Na_2SO_3) tekivad vääveldioksüüd ja vesi:

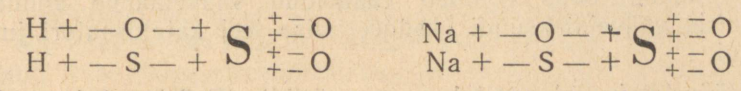
$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 = SO_2\uparrow + H_2O$$

Seda reaktsiooni kasutatakse laboratooriumides vääveldioksüüdi saamiseks.

Kuigi väävlishape on ebapüsiv, võivad tema soolad puhtal kujul iseseisvalt eksisteerida. Väävlishappe soolasid nimetatakse sulfititeks. Kahealuselisena moodustab väävlishape kahte tüüpi soolasid: hapusid ja keskseid (normaalseid), näiteks naatriumvesiniksulfit ($NaHSO_3$) ja naatriumsulfit (Na_2SO_3).

Tehniliselt kasutatakse järgmisi väävlishappe soolasid: naatriumsulfitit (Na_2SO_3) (tekstiiltööstuses), kaltsiumvesiniksulfitit [$Ca(HSO_3)_2$] (paberitööstuses). Peale selle kasutatakse kaltsiumvesiniksulfitit koos väävlishappega õrnade puu- ja aedviljade konserveerimiseks (sulfiteerimine).

Naatriumsulfiti (Na_2SO_3) vesilahuse keetmisel väävliga tekib naatriumtiosulfaat ($Na_2S_2O_3$), mida võib vaadelda seni veel puhtal kujul saamata tioväävelhappe ($H_2S_2O_3$) soolana. Nagu nähtub nende ühendite struktuurvalemitest:



tioväävelhape naatriumtiosulfaat

sisaldavad nad eri valentsiga väävli aatomeid: üks aatom on negatiivselt kahevalentne, teine — positiivselt kuuevalentne. Naatriumtiosulfaati kasutatakse fotograafias.

§ 8. Väävelhappe anhüdriid. Väävelhappe anhüdriidi (SO_3) saadakse vähesel määral väävli põletamisel [seejuures tekib peamiselt vääveldioksüüd (SO_2)]. Suuremates hulkades väävelhappe anhüdriidi saamiseks kasutatakse vääveldioksüüdi oksüdeerimise protsessi:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Nende kahe gaasi kokkupuutumisel reaktsiooni peaaegu ei toimu. Selle tõttu oksüdeeritakse vääveldioksüüdi katalüsaatorite juuresolekul. Katalüsaatoriteks on raud(III)oksüüd (Fe_2O_3), plaatinapulber jne. Käesoleval ajal kasutatakse ka vanaadiumi ühendeid [vanaadium(V)oksüüd ja hõbevanadaat ($AgVO_3$)].

Puhas väävelhappe anhüdriid (SO_3) on vedelik, mis keeb temperatuuril 44,6° C ja tardub kristalseks massiks temperatuuril 16,8° C. Säilitamisel, eriti niiskuse jälgede juuresolekul, muutub tahkeks aineks, mille koostis on S_2O_6. Viimane esineb pikkade siidiste kristallidena. Ta tekib kahe väävelhappe anhüdriidi molekuli ühinemisel:

$$2SO_3 = S_2O_6$$

Sellist mitme lihtsama molekuli keerulisemaks molekuliks ühinemise protsessi nimetatakse polümeriseerumiseks.

Väävelhappe anhüdriid ühineb ahnelt veega, mille juures eraldub tunduv hulk soojust:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 21{,}3 \text{ kcal}$$

Seejuures tekib väävelhape. Väävelhappe anhüdriidi saab hoida ainult kinnijoodetud klaasanumas, sest et ta kiiresti korgid (nii korgist kui ka kummist) läbi sööb.

§ 9. Väävelhappe saamine. Käesoleval ajal saadakse väävelhapet kahel viisil: kontaktmenetlusel ja kambermenetlusel.

Kontaktmenetlus põhineb vaadeldud väävelhappe anhüdriidi saamisel vääveldioksüüdi oksüdeerimise teel katalüsaatori juuresolekul.

Vääveldioksüüd saadakse rauapüriidi (FeS_2) särdamisel erilistes ahjudes (püriidiahjud).

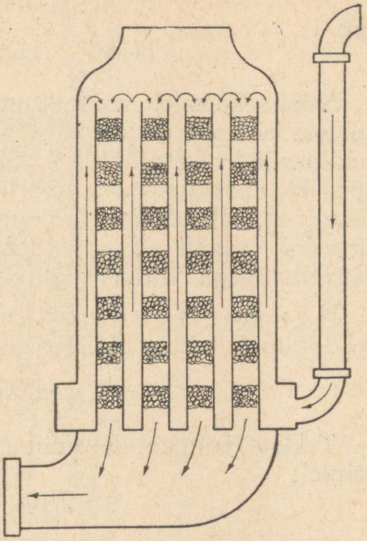
Rauapüriidi põlemine väljendub järgmise summaarse valemiga:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3 + 815{,}2 \text{ kcal}$$

Eralduvast soojusest jätkub selleks, et põlemine toimuks ilma soojust väljastpoolt juurde andmata. Selle tõttu vajatakse kütust ainult ahju käikulaskmisel. Raua oksüüd, mis tekib püriidi põlemise saadusena (koos püriidis olnud lisanditega), on siin kõrvalaineks. Ta sisaldab 47—48% rauda. Püriidis sageli leiduvat vaske (umbes 0,6%) ning mõnikord ka kulda ja hõbedat (umbes 0,6 g tonni jäätmete kohta) on võimalik eraldada.

Saadud vääveldioksüüdi (segatuna õhu hapnikuga ja lämmastikuga) puhastatakse hoolikalt ja suunatakse kontaktaparaati — suurde silindrisse, mille sisemuses on rida vertikaalseid torusid;

torud on täidetud platineeritud asbestiga või mõne teise materjaliga, mis kannab peenestatud plaatinat (joon. 66) [1].



Joon. 66. Kontaktaparaat.

Kontaktaparaadis oksüdeeritakse vääveldioksüüd õhu hapnikuga, mille juures eraldub tunduv hulk soojust:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 45{,}2 \text{ kcal}$$

Selle soojuse arvel püsib kontaktaparaadis temperatuur 450° C, mis on parim SO_2 oksüdeerimiseks (madalamal temperatuuril toimub oksüdeerumine liiga aeglaselt, kõrgemal temperatuuril väävelhappe anhüdriid laguneb vääveldioksüüdiks ja hapnikuks).

Kontaktaparaadist väljuvad gaasid, mis sisaldavad väävelhappe anhüdriidi, lastakse läbi 96—98%-lise väävelhappe, mis hästi neelab SO_3. Seejuures saadakse suitsev väävelhape ehk oleum — tihe, õhu käes suitsev vedelik („*oleum*" on ladina keeles „õli"). Lahustatud väävelhappe anhüdriidi sisaldus oleumis kõigub laiades piirides. Tavaline müügiprodukt sisaldab umbes 18% SO_3. Oleumi kasutatakse värvainete tööstuses, määrdeõlide puhastamisel jne.

Oleumi jahutamisel (SO_3 sisaldus mitte alla 16% ja mitte üle 61%) kuni 0° C sadestuvad temast välja kristallid koostisega $H_2S_2O_7$ (või $2SO_3 \cdot H_2O$, või $H_2SO_4 \cdot SO_3$), mis sulavad temperatuuril 35° C. Seda ainet nimetatakse püroväävelhappeks. Tuntakse püroväävelhappe soolasid, mida nimetatakse pürosulfaatideks, näiteks naatriumpürosulfaat ($Na_2S_2O_7$).

Oleumi (samuti püroväävelhappe) lahjendamisel veega tekib väävelhape järgmise võrrandi kohaselt:

[1] Kontaktmenetlusel väävelhappe saamisel kasutati varem peaaegu eranditult plaatinat. Käesoleval ajal on plaatinast katalüsaatorid enamikus asendatud vanaadiumkatalüsaatoritega. Nad on odavamad ja vähem tundlikud reageerivates gaasides leiduvate lisandite vastu. Vanaadiumist kontaktmasside aktiivseks osaks on vanaadiumhappe anhüdriid (V_2O_5), mille aktiivsuse tõstmiseks lisatakse leelismetallide oksüüde. Vanaadiumkatalüsaatori kandjana kasutatakse räni hapet.

ehk

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 \cdot SO_3 + H_2O = 2H_2SO_4$$

Niisiis koosneb kontaktmenetlusel väävelhappe saamine järgmistest põhioperatsioonidest: 1) vääveldioksüüdi saamine, 2) vääveldioksüüdi katalüütiline oksüdeerimine väävelhappe anhüdriidiks, 3) väävelhappe anhüdriidi lahustamine väävelhappes (oleumi saamine), 4) oleumi lahjendamine veega soovitava kontsentratsioonini (sageli ei lahjendata oleumi mitte veega, vaid lahjema väävelhappega viimase kontsentratsiooni suurendamise otstarbel).

Kambermenetlus põhineb vääveldioksüüdi oksüdeerimisel lämmastikdioksüüdi kaasabil:

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

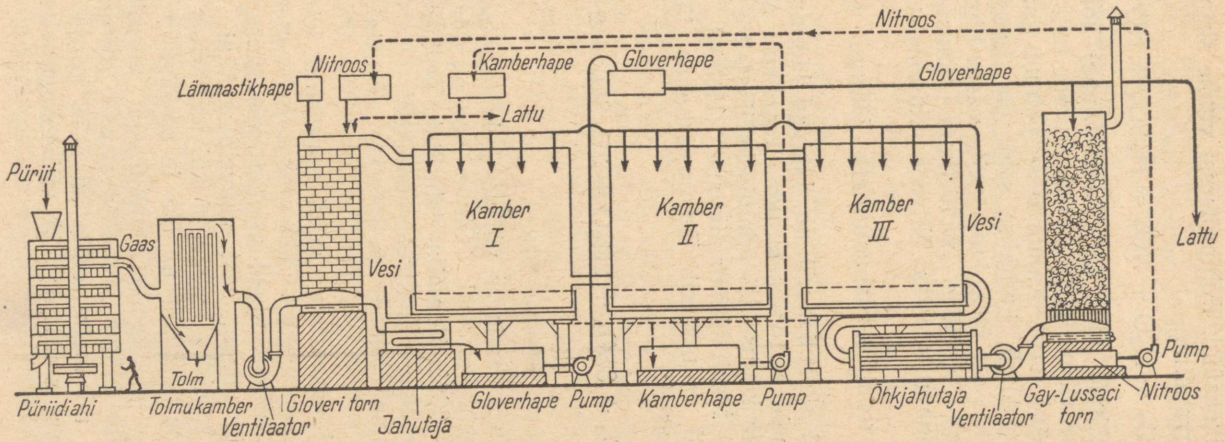
Tekkiv lämmastikoksüüd (NO) oksüdeerub kergesti õhuhapniku toimel:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

ja saadud lämmastikdioksüüdi kasutatakse jälle uute vääveldioksüüdi koguste oksüdeerimiseks.

Kambermenetlusel töötava väävelhappetehase skeem on toodud joonisel 67. Püriidiahjust saadakse, nagu kontaktmenetluselgi, püriidi põletamise teel vääveldioksüüd. Vääveldioksüüdi ja õhu segu puhastatakse tolmust vastavas kambris ja juhitakse Gloveri torni, mis on vooderdatud paksude seatinaplaatidega ja täidetud happekindlast savist silindrikestega. Mööda neid silindrikesi voolab alla lämmastiku oksüüde NO_2 ja NO sisaldav väävelhape. Seda hapet nimetatakse nitroosiks. Nitroosi voolule vastassuunas (alt üles) lastakse tuline gaaside segu (SO_2 + õhk). See segu võtab väävelhappest lämmastiku oksüüdid kaasa ja koos nendega suundub suurtesse seatinast kambritesse *I, II* ja *III*. Nitroos, vabanedes lämmastiku oksüüdidest, muutub tavaliseks väävelhappeks (nn. gloverhape). Teda pumbatakse läbi jahutaja üles, kust ta osaliselt läheb lattu, osaliselt kahte Gay-Lussac'i torni, mis on täidetud pimsskivitükikestega (joonisel on skeemi lihtsustamiseks näidatud üks torn).

Gaaside segu (SO_2 + õhk + lämmastiku oksüüdid), sattudes Gloveri tornist seatinakambritesse, reageerib neis, andes väävelhappe anhüdriidi. Kambritesse pihustatakse ülalt vett, milles lahustub tekkiv väävelhappe anhüdriid. Seejuures saadakse väävel-



Joon. 67. Väävelhappe saamise skeem kambermenetlusel.

hape ja lämmastikoksüüd. Põhiprotsessi võime skemaatiliselt kujutada järgmise võrrandina:

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

Kambrites tekkinud hape (nn. kamberhape) koguneb kambrite põhja. Ta lastakse erimahutisse, kust suurem hulk läheb lattu ja väiksem osa Gloveri torni. Kambritesse jäänud gaasid, mis sisaldavad lämmastikoksüüdi, juhitakse sealt Gay-Lussac'i tornidesse, kust nad suunatakse alt üles, kuna neile vastu liigub gloverhappe vool. Gay-Lussac'i tornides väävelhape lahustab lämmastiku oksüüdid ja muutub nitroosiks. Nitroos juhitakse Gloveri torni ja protsess kordub.

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

Nagu protsessi skeemist nähtub, läbivad lämmastiku oksüüdid ringprotsessi ja neid ei tohiks kuluda. Tegelikult aga esineb osaline kadu ja nende koguse täiendamiseks lisatakse nitroosi hulka, mis läheb Gloveri torni, lämmastikhapet (HNO_3).

Vääveldioksüüd redutseerib lämmastikhappe lämmastikhapendiks võrrandi kohaselt:

$$2H\overset{+5}{N}O_3 + 3\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O = 3H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{+2}{N}O$$

$$\underset{3e}{\uparrow} \qquad \underset{2e}{\downarrow}$$

Kambermenetlusel saadakse väiksema kontsentratsiooniga väävelhape kui kontaktmenetlusel. Gloverhape sisaldab 78% H_2SO_4 ja kamberhape — 66%. Enamiku tehniliste protsesside jaoks piisab sellisest väävelhappe kontsentratsioonist.

Kontsentreerituma happe saamiseks aurustatakse vastavat hapet.

Käesoleval ajal kasutatakse veidi muudetud kambermenetlust, mida nimetatakse t o r n m e n e t l u s e k s. Selle menetluse olemus seisab selles, et seatinakambrid asendatakse suure hulga Gloveri ja Gay-Lussac'i tornidega, sest vääveldioksüüdi oksüdeerumise protsess ei toimu tornides halvemini kui kambrites. Nii torn- kui ka kambermenetluse põhimõte on üks ja seesama.

Tornmenetlusel on kambermenetlusega võrreldes järgmised eelised: 1) seadeldis töötab produktiivsemalt (tornmenetluse produktiivsus torni 1 m^3 mahu kohta on 5—6 korda kambermenetluse produktiivsusest suurem); 2) väävelhappe kontsentratsioon on suurem.

§ 10. **Väävelhappe sordid.** Väävelhapet kui kaubastatavat toodet lastakse välja mitmes sordis, mis omavahel erinevad niihästi H_2SO_4 kui ka lisandite (peamiselt lämmastiku oksüüdide) sisalduse poolest. Toome järgnevalt andmed kaubastatavate väävelhappe-sortide kohta:

Sisaldus	Kaubastatava väävelhappe sort			
	Kamber-hape	Torn- ja gloverhape	Vitriolõli	Oleum
H_2SO_4	mitte alla 65%	mitte alla 75,0—76,5%	mitte alla 92,5%	18,5—20,0 vaba SO_3
$NO + NO_2$	mitte üle 0,01%	mitte üle 0,02%	—	—

Vastavalt kasutamisotstarbele esitatakse kaubastatavale väävelhappele ka teisi nõudeid. Nii ei või akumulaatorhape sisaldada alla 92—93% H_2SO_4 ja mitte üle 0,15% rauda. Hape peab olema värvuseta ja mitte sisaldama orgaanilisi aineid, metallide ioone, kloori, lämmastiku oksüüde ja arseeni. Väävelhape, mis on määratud toiduainete tööstuse vajadusteks, ei tohi sisaldada lämmastiku oksüüde, arseeni jne.

Tehnilist väävelhapet ja oleumi transporditakse tsisternides, raudvaatides ja klaaspudelites. Raudtaarades võib väävelhapet transportida selle tõttu, et ta on vähe ioniseeritud (praktiliselt ei sisalda vabu hüdratiseeritud vesiniku ioone, mis reageerivad metallidega). Selle tõttu ka kontsentreeritud väävelhape ei reageeri rauaga. Happe lahjendamisel ioniseeruvad H_2SO_4 molekulid, kusjuures tekivad vabad vesiniku ioonid ($H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$), mis oksüdeerivad metalli: $Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$. Metalli katioonid lähevad lahusesse, taara süüakse läbi. Selle tõttu ei saa kamberhapet kui lahjemat säilitada raudtaaras. Teda saab säilitada ainult klaaspudelites.

§ 11. **Väävelhappe omadused.** Puhas väävelhape on värvuseta raske õline vedelik. Müügil oleva keemiliselt puhta väävelhappe erikaal on 1,84 ja ta sisaldab 96% H_2SO_4. Puhas 100%-line väävelhape (teda nimetatakse ka monohüdraadiks) keeb temperatuuril 338° C.

Väävelhape on tugevasti vett neelav aine. Sellel põhineb tema kasutamine gaaside kuivatajana.

Orgaanilised ained (näiteks puit, suhkur) söestuvad kontsentreeritud väävelhappe toimel. Orgaaniliste ainete koostisse kuuluvad süsinik, vesinik ja hapnik. Suhkru valem on näiteks $C_{12}H_{22}O_{11}$. Väävelhape neelab orgaanilistest ühenditest vee elemendid ja järele jääb süsinik.

Nahale sattudes tekitab väävelhape tugevaid põletushaavu; selle tõttu on väävelhappega tegelemisel ettevaatus vajalik.

Väävelhape on keemiliselt väga aktiivne. Tema ioniseerumisaste on 0,1 *n* lahuses 58%. Vesilahustes ioniseerub väävelhape peamiselt ioonideks $H^{\cdot}$ ja HSO_4':

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4' \qquad (HSO_4' \text{ on bisulfaat-ioon})$$

Teine ioniseerumise järk $HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$ avaldub nõrgemini (SO_4'' on sulfaat-ioon).

Kontsentreeritud väävelhape **külmalt** ei mõju metallidele, mistõttu teda võib säilitada ja vedada raudnõudes. Lahjendatud hape reageerib ioniseerumise tõttu paljude metallidega, moodustades seejuures väävelhappe soolasid (sulfaate), näiteks:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Kontsentreeritud väävelhape mõjub soojendamisel tugeva oksüdeerijana, redutseerudes ise seejuures kuni SO_2-ni (mõnikord kuni S-ni ja isegi kuni H_2S-ni).

Redutseerudes kuni SO_2-ni laguneb väävelhape järgmise valemi kohaselt:

$$\overset{+6}{H_2SO_4} = H_2O + \overset{+4}{SO_2} + O$$

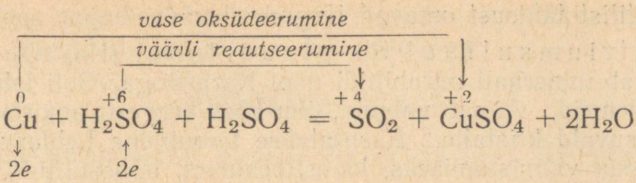
Eralduv hapnik oksüdeerib paljusid metalle ja metalloide. Nii võib näiteks vase oksüdeerumist väävelhappega vaadelda kolmes järgus toimuvana (kandilistes sulgudes on toodud reaktsiooni vaheproduktid) [1]:

1. $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + [O]$
2. $Cu + [O] = [CuO]$
3. $[CuO] + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

Summaarne võrrand: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

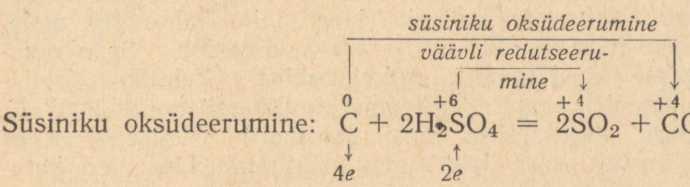
Väävelhappe toimel teostuva vase oksüdeerumise reaktsiooni kui elektronilise redoks-protsessi vaatlemisel tuleb arvestada, et kahest väävelhappe molekulist, mis reaktsioonist osa võtavad, ainult üks toimib oksüdeerijana (1. järk), kuna teine võtab osa ainult vahetusreaktsioonist (3. järk). Järelikult:

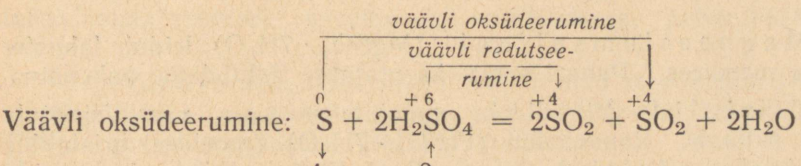
[1] Vaheproduktide all mõistetakse aineid, mis tekivad reaktsiooni jooksul ja kasutatakse ära sama reaktsiooni teostamiseks. Selle tõttu neid ei esine reaktsiooni summaarses võrrandis.



Elektriliselt neutraalne vase aatom, andes kaks elektroni väävli ioonile, oksüdeerub ja muutub positiivselt kahevalentseks $\overset{+2}{Cu}$-iooniks, mis kuulub vasksulfaadi ($CuSO_4$) koostisse. Positiivselt kuuevalentne väävli ioon $\overset{+6}{S}$, mis kuulus ühe väävelhappe molekuli koostisse, saades vase aatomilt kaks elektroni, redutseerub kuni neljavalentse $\overset{+4}{S}$-ioonini, mis kuulub vääveldioksüüdi koostisse.

Kontsentreeritud väävelhape võib soojendamisel oksüdeerida ka metalloide, nagu väävlit, süsinikku jne.





Väävelhape lahustub vees igas vahekorras. Lahustumisel eraldub tunduv hulk soojust:

$$H_2SO_4 + aq = H_2SO_4 \cdot aq + 19{,}61 \text{ kcal}$$

Väävelhape moodustab veega rea hüdraate:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O; \quad H_2SO_4 \cdot 2H_2O; \quad H_2SO_4 \cdot 3H_2O \text{ jne.}$$

§ 12. Väävelhappe soolad. Väävelhape moodustab kahealuselise happena kahte tüüpi soolasid: hapud (vesiniksulfaadid ehk bisulfaadid) ja kesksed ehk normaalsed sulfaadid.

H_2SO_4	$NaHSO_4$	Na_2SO_4
väävelhape	naatriumvesiniksulfaat	naatriumsulfaat

Praktilist tähtsust omavad järgmised väävelhappe soolad:

Naatriumsulfaat ehk glaubrisool ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) moodustab mineraali mirabiliidi näol Kara-Bogaz-Goli lahes rikkalikke lademeid. Annab valgeid, õhu käes kergesti amorfseks pulbriks porsuvaid kristalle. Kasutatakse toorainena Leblanc'i menetlusel sooda valmistamiseks, klaasitööstuses, hüposulfiidi, ultramariini jne. valmistamisel. Arstiteaduses kasutatakse lahtistava vahendina.

Kaaliumsulfaati (K_2SO_4) kasutatakse kaaliväetisena.

Baariumsulfaat ($BaSO_4$) esineb looduses mineraali raskepao näol. Kasutatakse valgete värvide (litopoon, blanfiks) valmistamiseks.

Kaltsiumsulfaati ($CaSO_4$) leidub looduses mineraalide kipsi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ja anhüdriidi ($CaSO_4$) näol. 100°-ni C soojendamisel muutub kips veevaesemaks hüdraadiks $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Sellise poolpõletatud produkti segamisel veega tainasarnaseks massiks muutub kips teatud aja järel jälle kahte vee molekuli sisaldavaks ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ja mass kõvastub. Seda omadust kasutatakse kipsjäljendite valmistamisel. Tehnikas põletatakse kipsi alabastri saamiseks temperatuuril mitte üle 200° C. Põllumajanduses kasutatakse kipsi mõnikord väetisena. Looduslikes tingimustes vees lahustudes põhjustab kips vee karedust.

Magneesiumsulfaati ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) leidub lahustununa merevees. Puhast soola kasutatakse lahtistava vahendina.

Vitriolid. Vitriolideks nimetatakse raua, vase, tsingi ja nikli sulfaate. Rauavitrioli ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (rohelised kristallid) kasutatakse värvimisel, fotograafias, tindi valmistamisel, puidu konserveerimisel, samuti ka taimekaitsevahendina. Vasevitrioli ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) („sinine silmakivi") kasutatakse suurel hulgal taimekaitsevahendina. Vasksulfaadi lahuse segamisel lubjapiimaga saadakse nn. bordoo vedelik, mida kasutatakse laialdaselt taimehaiguste vastu võitlemisel. Ühe veemolekuliga vasevitriol ($CuSO_4 \cdot H_2O$) on peenike hallikas pulber ja teda kasutatakse seemnevilja puhtimiseks. Edasi kasutatakse vasksulfaati värvimisel, sitsitrükkimisel, metallide katmisel vasega jne. Tsinksulfaat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) esineb värvuseta kristallidena. Tema vesilahust kasutatakse puidu konserveerimiseks ja tekstiiltööstuses.

Maarjad. Maarjateks nimetatakse väävelhappe soolade rühma, mis sisaldavad kahte erinevat metalli, milledest üks on ühe-

valentne ja teine kolmevalentne (kaksiksoolad). Maarjate koostist võib väljendada järgmise üldise valemiga:

$$\overset{+1}{M}\overset{+3}{M}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

kus $\overset{+1}{M}$ on ühevalentne metall: Na, K, Li jne., või ühevalentne rühm $\overset{+1}{NH_4}$; $\overset{+3}{M}$ on kolmevalentne metall: Fe, Cr, Al jne.

Näiteks:

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — kaalium-alumiiniummaarjas
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — kaalium-raudmaarjas
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — ammoonium-raudmaarjas
$NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — naatrium-kroommaarjas jne.

Mitmesugused maarjad moodustavad ühesuguse kujuga kristalle. Seda nähtust, et sarnase koostisega ained on ka sarnase kristallilise ehitusega, nimetatakse i s o m o r f i s m i k s.

Isomorfsete ainete hulka kuuluvad näiteks ka raudsulfaadi ja vasksulfaadi kristallid. Isomorfsed on ka $CaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$ jne. kristallid.

Harilikku alumiiniummaarjat [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] kasutatakse nahaparkimisel, värvimisel, arstiteaduses, paberitööstuses jne.

Väävelhape ja kõik tema lahustuvad soolad moodustavad baariumisooladega reageerides valge vees ja hapetes lahustumatu sademe (baariumsulfaat — $BaSO_4$), näiteks:

1. $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$

ehk ioonilisel kujul:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl' + 2H^{\cdot} + SO_4'' = BaSO_4\downarrow + 2H^{\cdot} + 2Cl'$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4\downarrow$$

2. $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$

ehk ioonilisel kujul:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2NO_3' + 2Na^{\cdot} + SO_4'' = BaSO_4\downarrow + 2Na^{\cdot} + 2NO_3'$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4\downarrow$$

Selle tõttu on baariumkloriid väävelhappe ja tema soolade, s. t. sulfaat-iooni SO_4'' reaktiiviks.

§ 13. Väävelhappe tähtsus. Väävelhape on rahvamajanduse kemiseerimise ja riigikaitse tähtsamaks teguriks. Ta on vajalik igas keemiatööstuse harus. Teda kasutatakse väärtuslike väetiste valmistamiseks (näiteks ammooniumsulfaat, superfosfaat, pretsipitaat jne.). Teda vajatakse paljude lõhkeainete valmistamisel (suitsuta püssirohi, trotüül, nitroglütseriin jt.). Et väävelhape on tugev hape ja seejuures ei lendu, siis kasutatakse teda rea tööstusele tähtsate hapete tootmisel (soolhape, lämmastikhape jne.). Edasi vajatakse teda kunstkiu, eetri ja mitmete väävelhappe soolade (sulfaatide) valmistamiseks.

§ 14. Hapnikurühm. Peale väävli kuuluvad hapnikurühma veel seleen (Se) ja telluur (Te). Järgnevas tabelis on antud selle rühma elementide aatomite ehituse andmed:

Element	Aatomkaal	Järjekorra nr.	Aatomi tuuma laeng	Elektronide üldine arv aatomis	Elektronide asetus kihtide järgi K L M N O
O	16,000	8	+ 8	8	2 6
S	32,06	16	+ 16	16	2 8 6
Se	78,96	34	+ 34	34	2 8 18 6
Te	127,61	52	+ 52	52	2 8 18 18 6

Toodud andmed näitavad, et hapnikurühma elementide aatomitel on välises elektronkihis 6 elektroni. Need elemendid on metalloidid, kuigi vähem aktiivsed kui halogeenid.

Ühesugune välise elektronkihi struktuur põhjustab ka nende elementide omaduste ühtsuse. Nii on nad ühendites vesinikuga ja metallidega negatiivselt kahevalentsed. Vesinikuga nad moodustavad H_2R tüüpi (R = O, S, Se või Te) ühendeid, s. t. H_2O, H_2S, H_2Se ja H_2Te. Kõrgeim positiivne valents on 6, ligem madalam 4 peale hapniku, mis moodustab ainult negatiivselt kahevalentseid ioone [1]. Nii võivad hapnikurühma elemendid moodustada oksüüde üldise valemiga RO_2 ja RO_3, s. t. SO_2 ja SO_3, SeO_2 ja SeO_3, TeO_2 ja TeO_3. Nad on oma iseloomult happelised oksüüdid (anhüdriidid). Neile vastavad kindlad happed üldise valemiga H_2RO_3 ja H_2RO_4, näiteks (happemoodustaja kõrgemale positiivsele valentsile vastavad happed): H_2SO_4 — väävelhape, H_2SeO_4

[1] Välja arvatud fluori hapnikühendid, kus hapnik on positiivse valentsiga (siin on siiski oletatav kovalentne side).

— seleenhape, H_2TeO_4 — telluurhape. Need happed moodustavad soolasid, mida vastavalt nimetatakse sulfaatideks, selenaatideks ja telluraatideks.

Omaduste ühtsuse kõrval on hapnikurühma elementidel omavahel ka olulisi erinevusi, mis on seotud aatomi raadiuse ja massi, samuti vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisega aatomi tuuma ja valentselektrone kandva välise elektronkihi vahel. Nii on hapniku aatomis väline kuue elektroniga kiht arvult teine, väävli aatomis — kolmas, seleeni aatomis — neljas ja telluuri aatomis — viies. Vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemine põhjustab valentselektronide ja aatomi tuuma vahelise sideme nõrgenemist. Seoses sellega muutub tuumalaengu suuruse ja elektronkihtide arvu kasvamisega hapnikurühma elementide reageerimine vesinikuga raskemaks ja nad moodustavad vesinikuga järjest ebapüsivamaid ühendeid. Seda näeme järgmistest andmetest:

Elemendi vesinikühendi tekkimise soojus	Temperatuur, mille juures algab vesinikühendi lagunemine (dissotsiatsioon) (°C)
$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137$ kcal	Umbes 1000
$2H_2 + S_2 = 2H_2S + 10$ „	„ 400
$2H_2 + Se_2 = 2H_2Se - 50$ „	„ 250
$2H_2 + Te_2 = 2H_2Te - 70$ „	Harilikul temperatuuril

Ka rida teisi hapnikurühma elementide omadusi muutub seaduspäraselt aatomkaalu ja aatomi tuuma laengu suurenemisega. Nii on hapnik gaasiline ja tüüpiline metalloid, väävel on tahke aine, samuti metalloid. Telluuril on selgesti avalduvad metallilised omadused: ta juhib elektrivoolu, on metalse läikega, halogeenidega moodustab ühendeid, milledel on soolade omadused, jne.

Kõrvutame mõningad hapnikurühma elementide omadused:

Element	O	S	Se	Te
Järjekorra nr.	8	16	34	52
Aatomkaal	16,000	32,06	78,96	127,61
Aatomi raadius (Å) . . .	0,60	1,04	1,16	1,43
Kahevalentse iooni (R——) raadius (Å)	1,32	1,74	1,91	2,11
Erikaal	1,20*	2,07**	4,8	6,24
Sulamistemperatuur (°C) .	—218,8	119	220,2	452
Keemistemperatuur (°C) .	—183	444,5	685	1390

* Vedel.
** Rombiline.

Käsitletut kokku võttes võime öelda, et:

1) hapnik, väävel, seleen ja telluur moodustavad omavahel sarnaste elementide rühma;

2) hapnikurühma elementide sarnasus põhjeneb nende elementide aatomite välise elektronkihi struktuuri sarnasusel (kõigil neil on välises elektronkihis 6 elektroni); nende elementide valents on —2, +4, +6 (peale hapniku, mis on negatiivselt kahevalentne);

3) selle rühma elementide omaduste erinevused on tingitud aatomi tuuma ja valentselektrone kandva välise elektronkihi vahel asuvate elektronkihtide arvu muutumisest;

4) aatomi massi (aatomkaalu), tuumalaengu ja vahepealsete elektronkihtide arvu suurenedes vähenevad hapnikurühma elementide metalloidsed omadused ja kasvavad metallilised omadused.

Laboratoorsed tööd.

25. töö. Väävelvesiniku saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Raudsulfiid lahjendatud (1 : 6) väävelhape, sinise lakmuse lahus, sinine lakmuspaber, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ ja $CdSO_4$ lahused.

b) Nõud ja seadised:

Statiiv klambriga, katseklaasid, väävelvesiniku saamise seadis (joon. 68), gaasijuhtetoru, portselankauss, tiiglitangid, klaas, kolb mahutavusega 50 cm^3.



Joon. 68. Väävelvesiniku saamise seadis.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaasi asetada veidi raudsulfiidi, valada sellele peale lahjendatud väävelhapet ja korkida korgiga, mida läbistab peeneneva otsaga toru. Kui gaasi eraldumist ei o'e märgata, siis veidi soojendada. Missugune gaas eraldub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Märkus. Väävelvesinik on mürgine, mispärast kõik katsed temaga tuleb teostada tõmbekapi all.

2. Ettevaatlikult gaasi nuusutada.

3. Süüdata eralduv väävelvesinik. Pöörata tähelepanu leegi värvusele ja põlemisel tekkivale lõhnale. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugusele gaasile kuulub väävelvesiniku põlemisel tekkiv lõhn?

Märkus. Väävelvesinik võib õhuga moodustada plahvatava segu. Selle tõttu tuleb veenduda, et gaasis, mis väljub seadisest, ei ole õhku.

4. Hoida leegi peal veega niisutatud sinist lakmuspaberit. Mis toimub?

5. Katta leek kuiva ja puhta klaasiga. Mida saab tähelda dada?

6. Viia väävelvesiniku leeki kuiv ja puhas portselankauss.

Mis toimub? Kirjutada võrrand. Võrrelda seda nähtust tahma tekkimisega küünlaleegis.

7. Asendada peeneneva otsaga klaastoru gaasijuhtetoruga. Valada katseklaasi sinise lakmuse lahust ja lasta sellest läbi väävelvesinikku. Mis toimub? Missugustele lahuse omadustele viitab täheldatav nähtus? Kuidas tuleks nimetada väävelvesiniku lahust vees?

Märkus. Väävelvesiniku voolu lakkamisel valada katseklaasi värsket hapet.

8. Valada koonilisse kolbi veidi vett ja lasta sellest 10—15 minuti jooksul väävelvesinikku läbi, aeg-ajalt kolbi loksutades. Mis tekib?

9. 4 katseklaasi valada veidi $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ ja $CdSO_4$ lahust. Igasse katseklaasi lisada valmistatud väävelvesinikhapet. Mis toimub? Kirjutada kõik reaktsioonide võrrandid (molekulaarsed ja ioonilised).

26. töö. Väävelhappe omadused.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kontsentreeritud väävelhape, tolmsuhkur, H_2SO_4, HCl, HNO_3, Na_2SO_4, $ZnSO_4$ ja $BaCl_2$ lahused.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid statiivil, tiigel, klaaspulk, lame portselankauss.

Töö teostamise kord:

a) Kontsentreeritud väävelhappe lahjendamine.

1. Kahte katseklaasi valada (mitte üle kolmandiku): ühte — vett, teise — kontsentreeritud väävelhapet. Käega katsudes veenduda, missugune umbes on katseklaasides olevate vedelike temperatuur.

2. Valada katseklaaside sisu kokku ühte katseklaasi (hape tuleb valada vette, kuid mitte vastupidi, sest viimasel juhul võib katseklaasi sisu välja pritsuda ja tekitada raskeid põletushaavu). Veenduda käega katsudes, kas segu soojenes. Mis toimub?

Seletada, miks ei või vett valada kontsentreeritud väävelhappele, vaid on tarvis toimetada vastupidiselt.

b) Kontsentreeritud väävelhappe söestav toime.

1. Katseklaasi valada 1—2 cm^3 kontsentreeritud väävelhapet ja visata sinna tikk. Veidi aega oodata. Mis toimub?

2. Tiiglisse puistata veidi tolmsuhkrut, asetada tiigel portselankaussi, niisutada suhkur veega ja klaaspulgaga segades lisada niipalju kontsentreeritud väävelhapet, et tekiks paks puder. Veidi aega oodata. Mis toimub?

c) Kontsentreeritud väävelhappe oksüdeeriv toime.

Ühte katseklaasi asetada veidi vaselaaste, teise — tükike väävlit, kolmandasse — väike tükike sütt. Igasse katseklaasi valada veidi kontsentreeritud väävelhapet ja ettevaatlikult soojendada. Ettevaatlikult nuusutada tekkiva gaasi lõhna. Kirjutada reaktsioonide võrrandid, arvestades, et väävel oksüdeerus kuni SO_2-ni, süsi — kuni CO_2-ni, vask — kuni Cu^+-ni ja väävelhape redutseerus kõigil juhtudel kuni SO_2-ni. Vaadelda kirjutatud võrrandeid elektronilise oksüdeerumis-redutseerumisprotsessina.

d) Sulfaat-iooni määramine.

Võtta 3 katseklaasi ja valada neisse väävelhappe, naatriumsulfaadi ja tsinksulfaadi lahust. Igasse katseklaasi lisada baariumkloriidi lahust. Mis toimub? Võr-

relda saadud sademeid. Kirjutada reaktsioonide võrrandid (molekulaarsed ja iooonilised). Proovida saadud baariumsulfaadi sademe lahustuvust soolhappes ja lämmastikhappes. Kas baariumkloriid saab olla sulfaat-iooni reaktiiviks?

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused elemendid kuuluvad hapnikurühma? Missugune on nende elementide valents?
2. Missugune element on metallilisem, kas väävel või seleen, seleen või telluur?
3. Nimetada väävli tähtsamad allotroopsed kujud. Missugune neist on harilikes tingimustes püsivaim?
4. Missuguseid ioone moodustab väävel? Anda nende ioonide elektroonilised skeemid.
5. Kuidas saadakse väävelvesinikku? Tuua näide. Kirjutada H_2S saamise molekulaarne ja iooniline võrrand.
6. Missuguste omadustega on väävelvesiniku vesilahus?
7. Kirjutada järgmiste reaktsioonide molekulaarsed ja iooonilised võrrandid:

vask(I)nitraat + väävelvesinik = ?
vask(II)nitraat + väävelvesinik = ?
kadmiumnitraat + väävelvesinik = ?

8. Kirjutada vääveldioksüüdi valem ja arvutada (kahel viisil) selle gaasi kaal normaaltingimustes.
9. Kuidas nimetatakse väävlishappe soolasid?
10. Kas väävlishape on püsiv? Kas on võimalik valmistada kontsentreeritud väävlishapet?
11. Kirjutada naatriumsulfiti ja väävelhappe vahel toimuva reaktsiooni molekulaarne ja iooniline võrrand.
12. Nimetada väävelhappe saamise kambermenetluse ja kontaktmenetluse põhimõtted.
13. Nimetada väävelhappe füüsilised ja keemilised põhiomadused.
14. Mil'ele rajaneb väävelhappe kasutamine teiste hapete saamisel?
15. Milles seisab väävelhappe oksüdeeriv toime? Tuua näide.
16. Mis on vitriolid? Tuua nende valemid. Kas võib nimetada vitrioliks näiteks magneesiumsulfaati? Mis on maarjad?
17. Missuguse tähtsusega on väävelhape rahvamajanduse ja riigikaitsele?
18. Missugune aine on väävelhappe ja sulfaatide reaktiiviks? Tuua näide ja kirjutada reaktsiooni molekulaarne ja iooniline võrrand.
19. Anda hapnikurühma elementide üldiseloomustus, arvestades nende aatomite ehitust.

XIV peatükk.

Elementide perioodiline süsteem.

§ 1. Perioodilisuse seadus. Halogeenide rühma ja hapnikurühma elementide käsitlemisel veendusime selles, et kummagi rühma elementide omaduste sarnasus on tingitud nende aatomite välise elektronkihi struktuuri sarnasusest. Elementide rühmitamisel valentsi järgi (vt. tabeleid lk. 260 ja 284) lähtusime samuti välise elektronkihi struktuurist: ühte ja samasse rühma paigutasime need elemendid, millede aatomite välises elektronkihis oli ühesugune arv elektrone.

Kuid me nägime ka, et sarnasusele vaatamata erinevad sama rühma elemendid üksteisest oma füüsiliste ja keemiliste omaduste poolest, mis muutuvad seaduspäraselt tuuma ja valentselektrone sisaldava väliskihi vahel asuvate elektronkihtide arvu suurenemisega. Me veendusime selles, et vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisel nõrgeneb aatomis valentselektronide side, mis avaldub eriti elementide metalloidsete omaduste nõrgenemises ja metalliliste omaduste tugevnemises.

Tutvume nüüd, kuidas muutuvad elementide omadused elektronide arvu suurenemisel välises elektronkihis sama arvu vahepealsete elektronkihtide puhul.

Selleks kirjutame välja 16 elementi, alates liitiumist, ja asetame nad aatomkaalu tõusu järjekorda (vesiniku ja heeliumi jätame ajutiselt välja). Saame lk. 290 toodud tabeli, milles elemendid on leppeliselt jaotatud kahte sarja, mis erinevad teineteisest elektronkihtide arvu poolest.

Tabeli vaatlemisel selgub, et elementide aatomid liitiumist kuni neoonini omavad kahte elektronkihti, naatriumist kuni argoonini aga kolme. Vaatleme esmalt elementide rida, mis omab kahte elektronkihti, s. o. elemente liitiumi, berülliumi, boori, süsinikku, läm-

	Element	Aatomkaal (ümardatud)	Tuumalaeng	Elektronide üldarv	Elektronide asetus elektronkihtides K	L	M
Elementide esimene sari	Liitium (Li)	7	+3	3	2	1	
	Berüllium (Be)	9	+4	4	2	2	
	Boor (B)	11	+5	5	2	3	
	Süsinik (C)	12	+6	6	2	4	
	Lämmastik (N)	14	+7	7	2	5	
	Hapnik (O)	16	+8	8	2	6	
	Fluor (F)	19	+9	9	2	7	
	Neoon (Ne)	20	+10	10	2	8	
Elementide teine sari	Naatrium (Na)	23	+11	11	2	8	1
	Magneesium (Mg)	24	+12	12	2	8	2
	Alumiinium (Al)	27	+13	13	2	8	3
	Räni (Si)	28	+14	14	2	8	4
	Fosfor (P)	31	+15	15	2	8	5
	Väävel (S)	32	+16	16	2	8	6
	Kloor (Cl)	35,5	+17	17	2	8	7
	Argoon (Ar)	39,9	+18	18	2	8	8

mastikku, hapnikku, fluori ja neooni (esimene sari). Jälgime, kuidas muutuvad nende elementide omadused elektronide arvu kasvamisel aatomi välises elektronkihis, kui elektronkihtide arv jääb samaks. L i i t i u m on positiivselt ühevalentne metall. Välises elektronkihis on tal üks elektron. Keemilise reaktsiooni protsessis muutub liitiumi aatom positiivselt ühevalentseks iooniks Li^+. Liitium, nagu see on omane metallidele, ei moodusta negatiivseid ioone. Ta lagundab vett, tekitades leelist LiOH. Liitiumile järgnev b e r ü l l i u m on samuti metall, mis lagundab vett vähem energiliselt. Välises elektronkihis on tal 2 elektroni, millede äraandmisel tekib positiivselt kahevalentne ioon (Be^{++}). Berüllium negatiivseid ioone ei moodusta. Berülliumile järgnev b o o r on kolmevalentne element, mis avaldab rohkem metalloidseid kui metallilisi omadusi (moodustab boorhappe anhüdriidi — B_2O_3, boorhappe — H_3BO_3 jt.). Järgmine on s ü s i n i k. Süsiniku aatomi välises elektronkihis on 4 elektroni. Süsinik on selgelt avalduv metalloid. Ta on ühendites positiivselt või negatiivselt neljavalentne. Metalloidina moodustab süsinik happe anhüdriidi (süsihappe anhüdriidi — CO_2), mis veega annab ebapüsiva happe (süsihappe — H_2CO_3). Süsinikule järgneb l ä m m a s t i k, mis on veel selgemini avalduv metalloid. Lämmastiku välises elektronkihis on 5 elektroni, millest ongi tingitud selle elemendi valents:

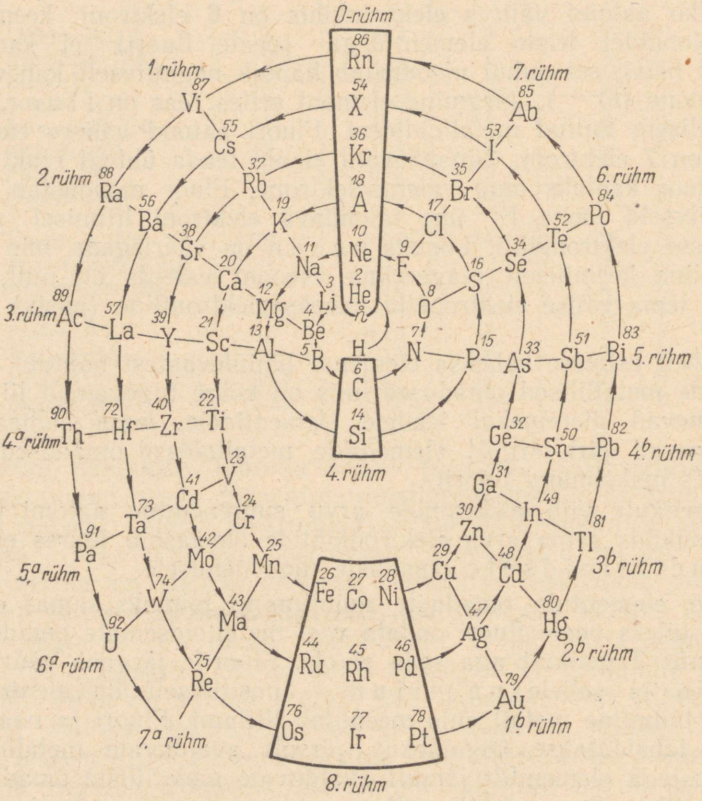
—3 ja kõrgeim positiivne +5 (ioonid $\overset{-3}{N}$ ja $\overset{+5}{N}$). Metalloidina moodustab lämmastik hapete anhüdriide N_2O_3 ja N_2O_5, mis veega annavad happed HNO_2 ja HNO_3 (viimane on tugev ja suhteliselt püsiv hape). Edasi järgnev *hapnik* on juba tüüpiline metalloid. Hapniku aatomi välises elektronkihis on 6 elektroni; keemilistel reaktsioonidel teiste elementidega (peale fluori) ei kaota ta ühtegi neist; sel puhul moodustab hapnik negatiivselt kahevalentseid ioone (O^{--}). Järgmine element selles reas on *fluor*, kõige energilisem tuntud metalloididest. Fluori aatomi välises elektronkihis on 7 elektroni. Tänapäevani ei ole teada ühtegi reaktsiooni, kus fluor kaotaks oma valentselektrone. Fluor moodustab ainult negatiivseid ioone F^- ühe täiendava elektroni liitmisel aatomi välisesse elektronkihti. Lõpuks *neoon* on väärisgaas, mis ei ole võimeline keemiliselt reageerima. Neooni valents on null, mida tingib tema välise elektronkihi kaheksaelektroniline (püsiv) struktuur.

Tabeli esimese kaheksa elemendi lühiülevaatest nähtub, et elementide metallilised omadused, mis on kõige tugevamad liitiumil, nõrgenevad üleminekul teistele elementidele, kuna samaaegselt tugevnevad järk-järgult elementide metalloidsed omadused, saavutades maksimumi fluoril.

Järelikult viib elektronide arvu suurenemine aatomi välises elektronkihis sama arvu elektronkihtide olemasolu juures elementide *metalloidsete* omaduste tugevnemisele.

Kui elementide omaduste muutumine toimuks samas suunas edasi, tuleks peale fluori oodata veel metalloidsemate omadustega elemente. Tegelikult aga seda ei ole. Fluorile järgneb väärisgaas *neoon* ja sellele *naatrium* — positiivselt ühevalentne element, tüüpiline metall, mis meenutab liitiumi. Fluori ja naatriumi vahel täheldatakse üleminekut järsult avalduvate metalloidsete omadustega elemendilt järsult avalduvate metalliliste omadustega elemendile. See seletub sellega, et naatriumi aatomi välises elektronkihis on *üks* elektron, nagu liitiumilgi. Liitiumil asub see elektron tuumast arvates *teises* kihis, naatriumil aga *kolmandas*. Samal ajal on teada, et elektronkihtide arvu suurenemisel sama elektronide hulga puhul välises elektronkihis ilmneb metalliliste omaduste tugevnemine. Seega peab naatrium olema liitiumist energilisem metall, mida täheldatakse ka tegelikult (naatrium lagundab vett energilisemalt kui liitium; leelis NaOH ioniseerub lahustes paremini ja on keemiliselt aktiivsem kui LiOH jne.). Jõudes liitiumist naatriumini, oleme just kui läbinud spi-

raali keeru ja jõudnud kohani, mis asetseb kohastikku esimese sarja elemendi liitiumiga (liitium ja naatrium kuuluvad samasse leelismetallide rühma [1]); seda kujutab joonis 69, kus elemendid järjestuvad aatomi tuumalaengu tugevnemise korras.



Joon. 69. Elementide spiraalne asetus.

Vaatleme teises sarjas loetletud elemente magneesiumi, alumiiniumi, räni, fosforit, väävlit, kloori ja argooni. Läbides selle elementide sarja, moodustame just kui spiraali teise keeru. Ja tõesti, naatriumile järgneb kahevalentne element m a g n e e s i u m, mis sarnaneb berülliumiga, kuid on sellest tugevamate metalliliste oma-

[1] Peale liitiumi ja naatriumi kuuluvad leelismetallide hulka kaalium, rubiidium ja tseesium; vaata edaspidi.

dustega (teise vahepealse elektronkihi mõju). Sellele järgnev alumiinium on kolmevalentne element, nagu boor (kui alumiinium on amfoteerne metall, siis boor on metalloid). Alumiiniumile järgnev räni on süsiniku analoog. Fosfor, mis kuulub lämmastikuga ühte rühma, on omadustelt sellega sarnane. Edasi järgnevad väävel, mis on hapniku analoog (kuulub sellega samasse rühma), siis kloor, mis kuulub halogeenide rühma ja omab fluoriga rida ühiseid omadusi, ja lõpuks argoon, mille välises elektronkihis on 8 elektroni. Argoon on keemiliselt passiivne, tema valents on null; ta sarnaneb täiesti neooniga, mida iseloomustab samuti püsiv väline elektronkiht. Seega, vaadeldes teise sarja elemente (naatriumist kuni argoonini), märkame sedasama järjekindlat elementide omaduste muutumist, mis esines esimese sarja (liitiumist neoonini) vaatlemisel: tüüpiliselt metallilt — naatriumilt — jõudsime järk-järgult tüüpilise metalloidini — kloorini ja inertse gaasini — argoonini. Kuid teise sarja elemendid (naatriumist argoonini) on, võrreldes esimese sarja elementidega (liitiumist neoonini), nendest tugevamate metalliliste omadustega. Seda tingib lisaelektronikiht teise sarja elementide aatomites (vt. tabelit lk. 290).

Kirjutame vaadeldud 16 elementi kahte ritta, 8 kummassegi, vastavalt nende aatomite elektronkihtide arvule.

Aatomi elektronkihtide arv	Elektronide arv aatomi välises elektronkihis							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2. kiht	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3. kiht	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

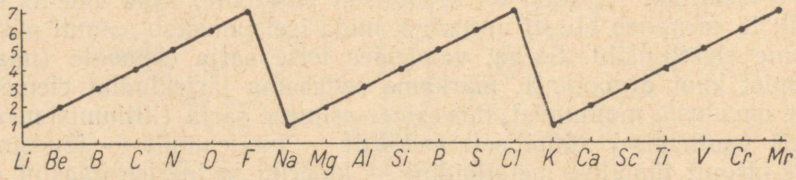
Seega paigutusid vertikaallahtritesse samasse rühma kuuluvad ja omadustelt sarnased ning välises elektronkihis ühesugust elektronide arvu omavad elemendid. Näiteks kuuluvad F ja Cl halogeenide rühma, Li ja Na leelismetallide rühma jne.

Kui jätkata elementide omaduste muutumise vaatlust, siis selgub, et see toimub sama seaduse alusel ja, mis kõige huvitavam, samas järjestuses, nagu see toimus ülaltoodud kahel real: kloorile järgneb inertne gaas argoon, kuid sellele kaalium, s. o. Li ja Na-ga ühte rühma kuuluv element; kaaliumile järgneb kaltsium (Be ja Mg-ga ühte rühma kuuluv element) jne.

Nagu teada, oleneb elementide tähtsaim omadus — nende valents — elektronide arvust aatomi välises elektronkihis. Kui

ridades toodud elementide kõrgeima positiivse valentsi muutumist väljendada graafiliselt, siis saame joonisel 70 toodud kõvera. Me näeme, et valents muutub perioodiliselt realt reale. Analoogilist pilti täheldame ka elementide teiste omaduste suhtes.

Öeldust selgub, et keemiliste elementide omaduste muutumine seoses aatomi massi suurenemisega, nende struktuuri muutumisega ja elektronkihtide arvu suurenemisega ei toimu pidevalt ühes ja



Joon. 70. Elementide kõrgeima positiivse valentsi muutumine seoses nende aatomkaalu suurenemisega.

samas suunas, vaid on perioodilise iseloomuga. Ta meenutab liikumist spiraali mööda, sest läbides teatud arvu elemente, me just kui lõpetame spiraali ühe keeru ja täheldame sellele järgnevatel keerdudel elementide analoogilist omaduste muutumist s a m a s j ä r j e s t u s e s, kuid teisel tasemel (vahepealse lisaelektronkihi tekkimise tõttu). Nagu selgub, ei täheldata seda seaduspärasust mitte ainult elementide ja lihtainete omadustel, vaid ka nende elementide mitmesugustel ühenditel.

Elementide ja nende ühendite omaduste muutumise perioodilisuse avastas D. I. Mendelejev (1869) ja nimetas selle p e r i o o d i l i s u s e s e a d u s e k s.

Mendelejev tuletas perioodilisuse seaduse, kõrvutades elementide aatomkaalu kõikide tol ajal tuntud elementide ja nende ühendite omadustega. Mendelejev omistas elementide aatomkaalule erandlikult suurt tähtsust. Ta kirjutas[1]: „... elementidel on täpselt mõõdetav ja mitte mingisugust kahtlust äratav omadus, mis avaldub nende a a t o m k a a l u s. Selle suurus näitab aatomi massi suhtelist suurust... Kuid loodusnähtuste kohta olemasolevate täpsete teadmiste mõtte kohaselt just aine mass on tema selliseks omaduseks, millest peavad olenema kõik teised omadused... Seepärast on lähedasem ja loomulikum otsida olenevust

1 Д. И. Менделеев. Основы химии, т. II, lk. 55 ja 56. ГИЗ, 1928.

ühelt poolt elementide omaduste sarnasuse ja teiselt poolt nende aatomkaalu vahel" [1].

Mendelejev sõnastas tema poolt avastatud perioodilisuse seaduse järgmiselt:

> *„Lihtainete kui ka elementidest tekkinud ühendite omadused on perioodilises sõltuvuses elementide aatomkaalust (ehk, algebraliselt väljendades, on elementide aatomkaalude perioodilised funktsioonid)."*

§ 2. Mendelejevi elementide perioodiline süsteem. Tuginedes perioodilisuse seadusele asetas D. I. Mendelejev tollal tuntud elemendid rühmade ja ridade kaupa tabelisse, mida nimetati „Mendelejevi elementide perioodiliseks süsteemiks". Kaasaja andmetega täiendatud elementide tabel on toodud eri lehel lk. 296 ja 297 vahel.

Nagu tabelist nähtub, moodustavad kõik kaasajal tuntud elemendid 7 perioodi, mis võtavad tabelis enda alla 10 rida ja 9 rühma. Esimeses perioodis on ainult 2 elementi — vesinik ja heelium. See on tingitud sellest, et tuumast arvates esimene elektronkiht võib sisaldada ainult kuni 2 elektroni. Vesiniku aatomil on selles kihis üks elektron, kuna väärisgaasi heeliumi aatomil on maksimaalselt võimalik elektronide arv kaks. Teises, samuti nagu kolmandas perioodis, on 8 elementi. Neid perioode käsitleti lähemalt eelmistes paragrahvides. Nad asetsevad tabeli teises ja kolmandas reas. Neljandas perioodis on 18 elementi, nimelt:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
kaalium	kaltsium	skandium	titaan	vanaadium	kroom	mangaan	raud

Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
koobalt	nikkel	vask	tsink	gallium	germaanium	arseen	seleen	broom	krüptoon

Selles perioodis on järjekorras seitsmes element mangaan. Mangaan on kõrgemates hapnikühendites seitsmevalentne ja sellelt seisukohalt vaadatuna sobib ta halogeenide rühma (VII rühma). Kuid teiste omaduste poolest erineb mangaan tunduvalt halogeenidest, sest olles metall võib ta moodustada aluselisi oksüüde, anda hüdroksüüde jne. Mangaanile järgnevad aatomkaalu tõusu järjekorras: raud, koobalt, nikkel, vask jne., mis on jällegi metallid. Alles 17. element osutub halogeeniks (broom). Kui uuesti

---

[1] Nagu edaspidi näeme, ei määranud Mendelejev elementide omaduste perioodilisuse alust küllaldase täpsusega. Selle põhjuseks olid tolleaegsed puudulikud teadmised aatomi struktuurist. Kuid see ei vähenda põrmugi Mendelejevi geniaalse avastuse tähtsust.

välja kirjutada selle perioodi elemendid ja märkida elementide sümbolite alla nende kõrgeim positiivne valents, saame järgmise rea:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	(Fe	Co	Ni)	Cu[1]	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br[2]	Kr
1	2	3	4	5	6	7				1	2	3	4	5	6	(7)	

Elementide valentsi alusel võib selle pika perioodi lahutada kaheks reaks, kusjuures viimased 8 elementi moodustavad samas perioodis eri rea:

Rühmad:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	— — —	Kr

Neljanda perioodi teise rea elemendid (vasest kuni broomini) on enam metalloidsete omadustega kui nendega valentsilt sarnased sama perioodi esimese rea elemendid (vask on metalloidsem kaaliumist, tsink metalloidsem kaltsiumist jne.). Et nimetatud omadust tabelis ära märkida, on metalloidsed elemendid paigutatud vastava rühma paremp o o l s e s s e allrühma ja metallilised v a s a k p o o l s e s s e (vt. elementide tabelit).

Raud, nikkel ja koobalt on omavahel väga sarnased ja moodustavad triaadi. Nad erinevad teiste rühmade elementidest. Mendelejev asetas nad eri rühma — kaheksandasse.

18 elementidest koosnev IV periood kannab s u u r e p e r i o o d i nimetust (II ja III perioodi nimetatakse väikesteks). V periood, mis ka koosneb 18 elementidest, kannab samuti suure perioodi nimetust. Ta algab leelismetalli rubiidiumiga ning lõpeb halogeeni joodi ja väärisgaasi ksenooniga. Elemendid ruteenium (Ru), roodium (Rh) ja pallaadium (Pd) moodustavad teise triaadi ja asetsevad VIII rühmas. Elemendid hõbe (Ag), kadmium (Cd), indium (In), tina (Sn), antimon (Sb), telluur (Te) ja jood (J) moodustavad V rühmas metalloidsemate elementide rea ja on paigutatud vastavas rühmas allrühmana paremale. Viies periood asetseb tabeli kuuendas ja seitsmendas reas.

---

[1] Vase aatom sisaldab välises elektronkihis ühe elektroni, seoses sellega moodustab vask positiivselt ühevalentseid ioone (Cu+). Kuid see ei ole vase kõrgeimaks positiivseks valentsiks; vase aatomid moodustavad peamiselt positiivselt kahevalentseid ioone (Cu++). See seletub sellega, et vase ioonide moodustamisest ei võta osa mitte ainult välise elektronkihi elektronid, vaid ka väljastpoolt teise kihi omad.

[2] Broomi aatomil on välises kihis 7 elektroni. Nagu juba eespool tähendatud, pole seni korda läinud saada positiivselt seitsmevalentse broomi ühendeid.

D. I. Mendelejevi elementide perioodiline süsteem.

Perioodid	Read	Elementide rühmad																											
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII												0	
		Pearühm	Allrühm	Pearühm	Allrühm	Allrühm	Pearühm	Allrühm	Pearühm	Allrühm	Pearühm	Allrühm	Pearühm	Allrühm	Pearühm														
I	1	1. **H** Vesinik 1,008																										2. **He** Heelium 4,003	
II	2	3. **Li** Liitium 6,940		4. **Be** Berüllium 9,02			5. **B** Boor 10,82		6. **C** Süsinik 12,01		7. **N** Lämmastik 14,008		8. **O** Hapnik 16,00		9. **F** Fluor 19,00													10. **Ne** Neoon 20,183	
III	3	11. **Na** Naatrium 22,997		12. **Mg** 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													18. **Ar** Argoon 39,944	
IV	4	19. **K** Kaalium 39,096		20. **Ca** Kaltsium 40,08		21. **Sc** Skandium 45,10		22. **Ti** Titaan 47,90		23. **V** Vanaadium 50,95		24. **Cr** Kroom 52,01		25. **Mn** Mangaan 54,93		26. **Fe** Raud 55,85		27. **Co** Koobalt 58,94		28. **Ni** Nikkel 58,69							
	5		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													36. **Kr** Krüptoon 83,7	
V	6	37. **Rb** Rubiidium 85,48		38. **Sr** Strontsium 87,63		39. **Y** Ütrium 88,92		40. **Zr** Tsirkoonium 91,22		41. **Nb** Nioobium 92,91		42. **Mo** Molübdeen 95,95		43. **Tc** Tehneesium 99,0		44. **Ru** Ruteenium 101,7		45. **Rh** Roodium 102,91		46. **Pd** Pallaadium 106,7							
	7		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													54. **X** Ksenoon 131,3	
VI	8	55. **Cs** Tseesium 132,91		56. **Ba** Baarium 137,36		57—71. Haruldased mullad		72. **Hf** Hafnium 178,6		73. **Ta** Tantaal 180,88		74. **W** Volfram 183,92		75. **Re** Reenium 186,31		76. **Os** Osmium 190,2		77. **Ir** Iriidium 193,1		78. **Pt** Plaatina 195,23							
	9		79. **Au** Kuld 197,2		80. **Hg** Elavhõbe 200,61		81. **Tl** Telluur 204,39		82. **Pb** Seatina 207,21		83. **Bi** Vismut 209,0		84. **Po** Poloonium 210		85. **At** Astatiinum 211													86. **Rn** Radoon 222	
VII	10	87. **Fr** Frantsium 223		88. **Ra** Raadium 226,05		89. **Ac** Aktiinium 227		90. **Th** Toorium 232,12		91. **Pa** Protaktiinium 231		92. **U** Uraan 238,07																	
Valents	kõrgeim positiivne	+1		+2		+3		+4		+5		+6		+7		+8												0	
	negatiivne	—		—		—		−4		−3		−2		−1		—													
Kõrgeimate soolatekitavate oksüüdide tüübid		R_2O		RO		R_2O_3		RO_2		R_2O_5		RO_3		R_2O_7		RO_4												—	
Gaasiliste vesinikühendite tüübid		—		—		—		RH_4		RH_3		RH_2		RH		—												—	

1. märkus. Tabelis on iga elemendi kohta märgitud: 1) elemendi aatomnumber (mis arvuliselt on võrdne aatomituuma positiivse laenguga ja aatomi elektronide üldhulgaga), 2) elemendi keemiline sümbol ja 3) elemendi ühe aatomi kaal hapnikühikutes (elemendi aatomkaal).

2. märkus. Haruldaste muldade ehk lantaniidide rühma kuuluvad järgmised elemendid:

57. **La** Lantaan 138,92	58. **Ce** Tseerium 140,13	59. **Pr** Praseodüüm 140,92	60. **Nd** Neodüüm 144,27	61. **Il** Illiinium 147	62. **Sm** Samaarium 150,43	63. **Eu** Euroopium 152,0	64. **Gd** Gadoliinium 156,9	65. **Tb** Terbium 159,2	66. **Dy** Düsproosium 162,46	67. **Ho** Holmium 164,94	68. **Er** Erbium 167,2	69. **Tu** Tuulium 169,4	70. **Yb** Üterbium 173,04	71. **Cp** Kassiopeium 174,99

Perioodilise süsteemi kaheksas ja üheksas rida moodustavad VI perioodi, mis kannab samuti suure perioodi nimetust. Selle perioodi kaheksanda rea kolmanda rühma lahtris ei asetse mitte üks element, vaid sinna on mahutatud 15 elemendist koosnev perekond, millised elemendid on omadustelt väga sarnased (lantaniidid ehk haruldased mullad). Elemendid osmium (Os), iriidium (Ir) ja plaatina (Pt) moodustavad kolmanda triaadi ja on paigutatud VIII rühma. Üheksandas reas (VI perioodi teises reas) asetsevad perioodi metalloidsemate omadustega elemendid kuld (Au), elavhõbe (Hg), tallium (Tl), seatina (plii) (Pb), vismut (Bi), poloonium (Po) ja lõpuks viimane halogeen — astatiinum (At). Kõik need elemendid asetsevad tabeli vastavates rühmades paremal. Viimane, s. o. kümnes rida koosneb 6 elemendist, mis on VII perioodi alguseks. Metalliliste omaduste tõttu on need elemendid paigutatud vastavates rühmades vasakule. Kümnes rida moodustab VII perioodi alguse ja lõpeb tabelis esialgu uraaniga (U) [1].

Seega koosneb elementide perioodilise süsteemi tabel kümnest horisontaalsest reast, mis moodustavad kolm väikest, kolm suurt ja ühe lõpetamata perioodi, s. o. üldse seitse perioodi.

Veergudesse on paigutatud ühte ja samasse rühma kuuluvad elemendid. Neil on ühesugune kõrgeim positiivne valents, mis arvuliselt võrdub perioodilise süsteemi rühma numbriga. Nii näiteks on nullrühma elemendid nullvalentsed, esimese rühma elemendid positiivselt ühevalentsed, teise omad — positiivselt kahevalentsed jne. Kaheksanda rühma elemendid peavad rühma numbri põhjal olema positiivselt kaheksavalentsed, kuid suuremalt jaolt on selle rühma elemendid kuue-, nelja-, kolme- ja kahevalentsed. Kahel elemendil — ruteeniumil (Ru) ja osmiumil (Os) — on tuntud piirilised oksüüdid, milledes nad on positiivselt kaheksavalentsed, — RuO_4 ja OsO_4. Ülejäänud kaheksanda rühma elementide kaheksavalentseid ühendeid pole tänapäevani veel saadud.

I, II, III ja VIII rühma elemendid (välja arvatud boor) on metallid. Nad ei moodusta negatiivseid ioone ja seetõttu ei anna ühendeid positiivsete vesiniku ioonidega (H^+). Mõningate nende elementide seni saadud vesinikühendid (hüdriidid) on soolataolised tahked ained. Hüdriidid sisaldavad vesinikku negatiivse ioonina (H^-).

[1] Viimaste aastate jooksul on kindlaks tehtud nn. transuraanide olemasolu, mis asetsevad perioodilises süsteemis uraani järel. Nendeks elementideks on neptuunium (Np), plutoonium (Pu), ameriitsium (Am) ja küüriium (Cm), mis moodustavad nn. aktiniidide rühma. (Toimetuse märkus.)

Metalloidid asetsevad IV, V, VI ja VII rühmas. Metalloidid võivad moodustada positiivseid ja negatiivseid ioone ning on ühendites kas positiivse või negatiivse valentsiga. Nad annavad vesinikühendeid, mis sisaldavad vesinikku positiivselt ühevalentse ioonina (H^+).

Ühte rühma kuuluvad elemendid on ühesuguse negatiivse valentsiga, mis arvuliselt võrdub arvu kaheksa ja antud rühma numbri vahega (Abeggi reegel, lk. 131). Näiteks on kõik halogeenide rühma (VII rühma) elemendid negatiivselt *ühevalentsed* (8 — 7 = 1); nad moodustavad ioone F^-, Cl^-, Br^- ja J^-; hapnikurühma (VI rühma) elemendid on negatiivselt *kahevalentsed* (8 — 6 = 2); nad moodustavad ioone O^{--}, S^{--}, Se^{--}, Te^{--} jne.

Üldistades D. I. Mendelejevi elementide perioodilise süsteemi kohta käsitletut võib öelda, et:

1) iga periood (peale esimese ja viimase) algab leelismetalliga ja lõpeb väärisgaasiga;

2) perioodides suurenevad aatomkaalu tõusuga elementide metalloidsed omadused; rühmades suurenevad aatomkaalu tõusuga elementide metallilised omadused. Metallid asetsevad peamiselt tabeli vasakpoolses alumises osas, metalloidid peamiselt parempoolses ülemises osas;

3) suurte perioodide paarisread sisaldavad perioodi metallilisemaid elemente, paaritud read aga metalloidsemaid;

4) samasse rühma kuuluvatel elementidel on ühesugune kõrgeim positiivne valents, mis võrdub arvuliselt vastava rühma numbriga perioodilises süsteemis;

5) samasse rühma kuuluvatel metalloididel on ühesugune negatiivne valents, mis võrdub arvuliselt arvu kaheksa ja antud rühma numbri vahega.

Elementide valentsi määramisel Mendelejevi tabeli andmeil tuleb silmas pidada järgmist:

1) elemendid vask ja elavhõbe on +1- ja +2-valentsed;
2) tina on +2- ja +4-valentne; seatina on enamasti +2-valentne, harvemini +4-valentne;
3) fluor on ainult —1-valentne, hapnik praktiliselt ainult —2-valentne;
4) raud on oma tähtsamates ühendites +2- ja +3-valentne;
5) käesoleva ajani saavutatud broomi piiriliseks valentsiks on +5 (+7-valentse broomi ühendeid pole veel saadud);
6) paljude metalloidide lähim madalam positiivne valents on kahe ühiku võrra väiksem kõrgeimast positiivsest.

Näiteks on fosfori kõrgeim positiivne valents +5, lähim madalam +3; väävli valents on +6 ja +4 jne.

§ 3. Perioodilise süsteemi tähtsus. D. I. Mendelejevi elementide perioodiline süsteem on keemias erandlikult suure tähtsusega. Tabelis avalduvad elementide kõik tähtsamad omadused. Elementide klassifitseerimisel Mendelejevi tabeli põhjal selgub, et nende omadused ei ole juhuslikud, vaid seaduspärased, sest nende aatomkaalud, metallilisus või metalloidsus, valents jne. muutuvad seaduspäraselt. Elemendi koht tabelis on määratud tema omadustega ja vastupidi, igale kohale tabelis vastavad kindlad omadused. Lähtudes sellest, missugune koht elemendile perioodilises süsteemis kuulub, on võimalik elementi põhiliselt iseloomustada. Nii näiteks asetseb element magneesium kolmandas reas naatriumi ja alumiiniumi vahel. Naatrium on leelismetall, alumiinium — amfoteerne. Järelikult on magneesium naatriumist keemiliselt vähem aktiivne metall, kuid alumiiniumist aktiivsem. Ja tõesti, magneesium ei lagunda vett soojendamata (mida suudab naatrium), kuid erinedes alumiiniumist pole ta amfoteerne (magneesiumhüdroksüüd ei reageeri leelistega). Rühmas seisab ta ülalpool kaltsiumi. Järelikult on magneesium kaltsiumist vähem metalliline, mida kinnitab ka katse: kaltsium lagundab vett harilikul temperatuuril, kuna magneesium lagundab vett ainult soojendamisel jne. Kui leida magneesiumi ümbritsevate elementide (s. o. naatriumi, alumiiniumi, berülliumi ja kaltsiumi) aatomkaalude aritmeetiline keskmine, siis saame

$$\frac{23+27+9+40}{4}=\frac{99}{4}=24{,}75$$

Magneesiumi aatomkaal on 24,32, mis on väga lähedane leitud 24,75-le. Täpselt samuti on võimalik määrata ka vastava elemendi (näiteks magneesiumi) rida teisi omadusi. Näiteks naatriumi (98° C), alumiiniumi (659° C), kaltsiumi (851° C) ja berülliumi (950° C) sulamistemperatuuride aritmeetiline keskmine on:

$$\frac{98^\circ+659^\circ+851^\circ+950^\circ}{4}=640^\circ$$

Leitud arv on lähedane magneesiumi katseliselt määratud sulamistemperatuurile (650°).

Analoogiliste arutluste alusel ennustas Mendelejev veel avastamata elementide olemasolu. Kolmandas perioodis ei tuntud veel skandiumi (Sc) ja galliumi (Ga) ning neljandas — germaaniumi (Ge). Mendelejev ennustas nende elementide olemasolu. Ta nimetas neid ekabooriks, eka-alumiiniumiks ja ekasiliitsiumiks

ning kirjeldas täielikult nende omadusi. Need kolm elementi avastati hiljem (veel Mendelejevi eluajal). Mendelejevi ennustuste täpsus selgub germaaniumi (Es = ekasiliitsiumi = Ge) omaduste kõrvutamisel:

Mendelejevi ennustatud (1871. a.) ekasiliitsiumi omadused.	Winkleri poolt (1886. a.) avastatud germaaniumi omadused.
1. Ekasiliitsium on sulav metall, mis lendub kõrgel temperatuuril.	1. Germaaniumi sulamistemperatuur on 960° C, kõrgemal temperatuuril on ta lenduv.
2. Ekasiliitsiumi aatomkaal peab olema 72.	2. Germaaniumi aatomkaal on 72,6.
3. Ekasiliitsiumi erikaal on umbes 5,5.	3. Germaaniumi erikaal on 5,469 (temperatuuril 20° C).
4. Tema oksüüdi valem on EsO_2.	4. Germaaniumi oksüüdi valem on GeO_2.
5. Oksüüdi erikaal on 4 7.	5. GeO_2 erikaal on 4,703.
6. Ekasiliitsiumkloriid ($EsCl_4$) on vedelik keemistemperatuuriga ligi 90° C ja erikaaluga umbes 1,9.	6. Germaaniumkloriid ($GeCl_4$) on vedelik keemistemperatuuriga 86° C ja erikaaluga 1,887.

Täpselt samuti osutus ka rida teisi Mendelejevi poolt ekasiliitsiumi kohta ennustatud omadusi väga lähedasteks germaaniumi omadustele.

Mendelejevi ennustuste täpsus hämmastas keemikuid XIX sajandi lõpul. Nad veendusid selles, et perioodiline süsteem on mitte ainult õnnestunud lahendus elementide klassifitseerimise alal, vaid et tal on ka suur teaduslik tähtsus. Seega leidis Mendelejevi elementide süsteem üldist tunnustust.

D. I. Mendelejev kirjutas tema poolt ennustatud elementide avastamise puhul järgmist: „Ma ei uskunud, et ma elan nende perioodilise süsteemi järelduste tõestamiseni, kuid tõelisus tahtis teisiti. Mina kirjeldasin kolme elementi — ekaboori, ekasiliitsiumi ja eka-alumiiniumi — ja ei möödunud 20 aastatki, kui minu suurimaks rõõmuks nad avastati."

Kasutades perioodilist süsteemi parandas Mendelejev mõnede elementide ebaõigeid ja ebatäpseid aatomkaalusid.

Need parandused on kaunis tunduvad, nagu selgub järgmisest:

Elemendid	Aatomkaalud	
	parandamata	parandatud
Indium (In)	75,4	114
Uraan (U)	120	240
Toorium (Th)	118	236
Titaan (Ti)	52	48

Mendelejevi poolt parandatud aatomkaalude suurused on väga lähedased tänapäeval kehtivatele (indium — 114,76, uraan — 238,07, toorium — 232,12 ja titaan — 47,90).

Lõpuks osutas perioodiline süsteem suurt abi elementide valentsi määramisel. Näiteks peeti kauemat aega berülliumi kolmevalentseks elemendiks, tema oksüüdi valemiks oli Be_2O_3 ja aatomkaaluks arvati 13,5. Perioodiline süsteem näitas, et berüllium peab asetsema teises rühmas ülalpool magneesiumi, et ta on kahevalentne ja et tema aatomkaal on 9. Kõik need andmed kinnitusid täielikult.

Mendelejevi perioodilist süsteemi kasutatakse ka tänapäeva teaduslikel uurimistel. Kasutades perioodilist süsteemi määrasid näiteks W. Noddack ja J. Tacke (1925. a.) reeniumi (VII rühm) omadused ja nendest lähtudes eraldasid mõningad selle elemendi ühendid. Mendelejevi ennustuste põhjal (1870. a.) eraldas A. Grosse (1930. a.) elemendi protaktiiniumi ühendid jne.

Engels hindas kõrgelt perioodilise süsteemi tähtsust: „Mendeleiev ... teostas teadusliku kangelasteo, mida julgelt võib kõrvutada Leverrier' (loe: löverjee) avastusega, kes arvutas alles tundmatu planeedi Neptuuni orbiidi." (Энгельс, Диалектика природы, lk. 129. Партиздат, 1936.)

§ 4. Mendelejevi elementide perioodilise süsteemi puudused. Kuigi perioodiline süsteem on keemias määratu tähtsusega, sisaldab ta mõningaid puudusi.

1. On teatud raskusi vesiniku asukoha määramisel tabelis. Vesinik on paigutatud elementide esimesse rühma (leelismetallide rühma), sest ta moodustab peamiselt positiivselt ühevalentseid ioone. Kuid füüsiliste omaduste poolest erineb vesinik järsult leelismetallidest (vesinik on gaas, kuna kõik leelismetallid on tahked ained). Peale selle moodustab vesinik rea metallidega hüdriide, mis sisaldavad vesinikku negatiivselt ühevalentse ioonina. Järelikult läheneb ta viimasel juhul halogeenidele. Selle kasuks kõnelevad veel järgmised faktid: a) hüdriid on tahke soolataoline aine, b) vesiniku molekul H_2 koosneb kahest aatomist, samuti nagu halogeenide molekulid F_2, Cl_2 jne.

2. Rühmade koostisse kuuluvad allrühmad rikuvad rühma terviklust. Näiteks esineb leelismetallide rühmas vase allrühm (Cu, Ag, Au), mis omadustelt oluliselt erineb rühma põhielementidest (liitiumist, naatriumist jt.); mangaan asetseb ühes rühmas halogeenidega jne.

3. Otsustades vase asukoha järgi perioodilises süsteemis,

peaks tema kõrgeim positiivne valents võrduma ühega. Kuid ühendites on ta peamiselt positiivselt kahevalentne.

4. Haruldased mullad ei paigutu Mendelejevi tabelisse. Kuigi neid on kaunis palju (15), võtavad nad tabelis endi alla ainult ühe koha.

5. Kaheksandas rühmas võtab iga elementide triaad enda alla ühe koha, kuigi triaadis on kolm elementi.

6. Perioodilises süsteemis ei ole igal pool tema struktuuri põhiprintsiibist — elementide paigutamisest aatomkaalu tõusu järjekorras — küllalt rangelt kinni peetud. Telluuri aatomkaal (127,61) on suurem joodi aatomkaalust (126,92). Kui lähtuda ainult aatomkaalust, siis tuleks jood paigutada telluuri asemele ja ümberpöördult. Kuid sel puhul satub telluur ühte rühma halogeenidega, milledega tal on vähe ühist. Analoogiliselt ei sobi jood ka VI rühma elementidega. Seega on telluur ja jood asetatud vastavatesse rühmadesse nende füüsiliste ja keemiliste omaduste põhjal, vastupidi nende aatomkaalu suuruse järjekorrale.

Analoogilisi kõrvalekaldumisi täheldatakse ka argooni ja kaaliumi ning samuti koobalti ja nikli puhul.

Kuid tuleb tähendada, et nimetatud puudused ei vähenda perioodilisuse seaduse suurt tähtsust. Need viitavad selle ala edaspidise süvendatuma uurimise vajadusele. Need uurimised, mis tihedalt on seotud uute teooriatega aatomi struktuuri kohta, on viinud rea hiilgavate avastusteni, mis kõrvaldavad perioodilisuse seaduse põhilised vastuolud.

§ 5. Elemendi järjekorranumber ja elektronkihid. Moseley (loe: mozli) tegi avastuse (1914. a.), mille põhjal

elemendi aatomituuma positiivne laeng arvuliselt võrdub selle elemendi järjekorranumbriga, mille all ta asetseb Mendelejevi tabelis.

Elemendi järjekorranumber on paigutatud Mendelejevi tabelis elemendi keemilise sümboli ette.

Me teame, et aatom on elektriliselt neutraalne, sest aatomi tuuma positiivset laengut neutraliseerib temas sisalduvate elektronide laengute summa. Et iga elektroni laeng võrdub —1-ga, siis peab aatomi elektronide koguarv võrduma aatomituuma positiivse laenguga või elemendi järjekorranumbriga. Näiteks on hõbeda järjekorranumber 47; hõbeda aatom sisaldab seega 47 elektroni,

millede kogulaeng on $-1 \cdot 47 = -47$. Hõbeda aatom on tervikuna elektriliselt neutraalne:

$(+47)$	$+$	(-47)	$=$	0
hõbeda aatomituuma laeng		kõikide elektronide laengute summa		hõbeda aatomi laeng tervikuna

Mendelejevi tabeli ja aatomite elektronstruktuuri vahel võib märkida järgmisi seaduspärasusi.

1. Aatomi elektronkihtide arv võrdub selle elemendi perioodi numbriga. Seega omavad esimese perioodi elementide (H ja He) aatomid ainult ühte elektronkihti, teise perioodi elementide aatomid — kahte kihti, kolmanda omad — kolme kihti jne.

2. Elektronide maksimaalne arv eri kihtides on: esimeses kihis 2, teises 8. Kolmas kiht, kui ta ei ole väliseks kihiks, võib sisaldada kuni 18 elektroni. Neljas kiht võib väljastpoolt teise (eelviimase) kihina sisaldada samuti 18 elektroni; kuid väljastpoolt kolmandana võib tema elektronide hulk küündida kuni 32-ni [1]. Viies kiht võib sisaldada kuni 18 elektroni, kui ta ei ole väliseks kihiks, jne.

3. Ühegi elemendi aatomi väline elektronkiht ei saa sisaldada r o h k e m k u i 8 e l e k t r o n i, eelviimane kiht — mitte üle 18 elektroni.

4. Kõikide rühmade põhirühma elementidel elektronide arv välises elektronkihis võrdub antud elemendi rühma numbriga. Näiteks on joodi (VII rühma põhirühma elemendi) aatomi välises elektronkihis 7 elektroni. Täpselt samuti on baariumi (II rühma põhirühma elemendi) aatomi välises kihis 2 elektroni jne.

5. Allrühma elementide aatomite välises kihis on kaks elektroni [2]. Elektronkihtide struktuuri muutused seoses elektronide üldhulga suurenemisega nende elementide aatomites toimuvad väljastpoolt teises kihis. Näiteks võib kroomi ja mangaani aatomite elektronkihtide struktuuri kujutada järgmiselt:

Cr: $+24 \mid 2)\ 8)\ 12)\ 2)$
Mn: $+25 \mid 2)\ 8)\ 13)\ 2)$

Nende elementide aatomite poolt oksüdeerumisel äraantav elektronide piiriline arv koosneb väise elektronkihi kahest elektronist ja eelviimase kihi nendest elektronidest, mis on üle 8 selles kihis [3]. Näiteks sisaldab kroomi aatom eelviimases kihis 12 elektroni. Elektronide ülihulk võrdub 4-ga $(12 - 8 = 4)$. Täielikul oksüdeerumisel kroomi aatomi poolt äraantav piiriline elektronide arv võrdub $2 + 4 = 6$-ga. Seega on kroomi kõrgeim positiivne valents $+6$, s. o. ta võrdub arvuliselt rühma numbriga (kroom on VI rühma element). Vastavalt sellele on mangaani kõrgeim positiivne valents $2 + (13 - 8) = 7$ (mangaan on VII rühma element).

---

[1] Elektronide piiriline arv esimesel neljal kihil määratakse valemiga $2n^2$, kus n on kihi number. Nii sisaldab esimene kiht $(n = 1)$ $2 \cdot 1^2 = 2$ elektroni, teine kiht $2 \cdot 2^2 = 8$ elektroni, kolmas $2 \cdot 3^2 = 18$ elektroni, neljas $2 \cdot 4^2 = 32$ elektroni. Tuleb tähendada, et n on kihi number, kuid mitte perioodi number Mendelejevi tabelis, sest antud kiht ei tarvitse olla väliseks.

[2] Välja arvatud esimese rühma elemendid, milledel nii põhi- kui ka allrühma aatomitel on välises kihis ainult üks elektron.

[3] Erandi sellest reeglist moodustavad VIII rühma teised ja kolmandad elemendid, s. o. Co, Ni, Rh, Pd, Ir ja Pt.

Toodud juhiste ja Mendelejevi tabeli andmete põhjal on kerge koostada ükskõik missuguse elemendi aatomi elektronstruktuuri.

Kaks näidet.

1. Kasutades Mendelejevi tabelit koostada seatina aatomi elektronskeem.

Lahendus. Seatina järjekorranumber on 82. Järelikult on tema aatomituuma laeng $Z = +82$; aatomis on üldse 82 elektroni. Seatina asetseb VI perioodis. Tema elektronid moodustavad 6 kihti. Seatina kuulub IV rühma põhirühma. Järelikult on selle elemendi välises elektronkihis 4 elektroni.

Võttes arvesse need andmed arvutame järgmiselt. Esimeses kihis on 2 elektroni, teises 8. Kolmas kiht, mis ei ole väliseks, sisaldab 18 elektroni. Kihtide üldarv on 6. Järelikult on tuuma poolt neljas kiht väljastpoolt kolmas ja võib sisaldada 32 elektroni.

Tähistame viienda elektronkihi elektronide hulga x-ga. Et elektronide üldhulk on 82, siis võime kirjutada:

$$2 + 8 + 18 + 32 + x + 4 = 82$$

kust

$$x = 18$$

ja seatina aatomi elektronskeem oleks:

Pb: +82 | 2) 8) 18) 32) 18) 4)

2. Koostada volframi aatomi elektronskeem.

Lahendus. Volfram on VI rühma allrühma element, mis kuulub VI perioodi koostisse; tema järjekorranumber $Z = 74$. Järelikult on volframi aatomis 74 elektroni, mis moodustavad 6 kihti, kusjuures välises kihis on 2 elektroni (W asub allrühmas). Eelviimase elektronkihi elektronide hulga leiame võrrandi kaudu:

$$2 + 8 + 18 + 32 + x + 2 = 74$$

kust

$$x = 12$$

Volframi aatomi elektronskeem:

W: +74 | 2) 8) 18) 32) 12) 2)

Maksimaalne elektronide arv, mida volfram võib oksüdeerumisel ära anda, on $2 + (12 - 8) = 6$. Volframi kui VI rühma elemendi kõrgeim positiivne valents on +6.

§ 6. Perioodilisuse seaduse nüüdisaegne sõnastus. Mendelejev võttis oma elementide perioodilise süsteemi aluseks aatomkaalu, andes sellele suure tähtsuse. Kuid üksikute elementide katselisel teel leitud järjekorranumbrite võrdlemisel elementide asetusega perioodilises süsteemis selgub, et elemendid ei paikne perioodilises süsteemis aatomkaalu tõusu järjekorras, vaid aatomi tuuma laengu tõusu järjekorras.

Aatomi tuuma laeng iseloomustab elementi paremini kui harilikkude keemiliste meetodite abil määratav aatomkaal.

§-s 5 oli Mendelejevi süsteemi üheks olulisemaks puuduseks toodud kolm kõrvalekaldumist elementide järjestumisel aatom-

kaalu järjekorras (telluur ja jood, argoon ja kaalium, koobalt ja nikkel). Näiv vastuolu selgub uue aluse rakendamisel perioodilisele süsteemile lähenemiseks. Telluuri aatomi tuuma laengu määramisel saadi suurus 52, kuna joodi tuuma laenguks on 53. Seepärast peab telluur, vaatamata oma suuremale aatomkaalule, elementide tabelis asetsema joodi ees. Samuti tehti kindlaks, et argooni ja kaaliumi, koobalti ja nikli laengud vastavad täpselt nende asetuse järjekorrale perioodilises süsteemis. See näitab, et elementide asetus järjekorranumbrite (s. o. aatomi tuuma laengu) alusel vastab täiesti nende keemilistele omadustele.

Siit selgub, et elemendi keemilised omadused ei ole määratavad aatomkaaluga, nagu arvas Mendelejev, vaid aatomi tuuma laenguga.

Järelikult tuleb perioodilisuse seaduse eelmist sõnastust muuta järgmiselt:

> *elementide omadused, samuti nende ühendite laad ja omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomite tuuma laengust.*

Elemendi järjekorranumbrit on võimalik määrata katselisel teel. Järelikult on nüüdisajal võimalik katseliselt kontrollida iga elemendi asetust perioodilises süsteemis.

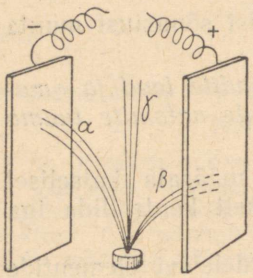
Uuemad andmed ei õõnestanud D. I. Mendeleievi elementide perioodilist süsteemi, vaid, vastupidi, kinnitasid seda, andsid talle põhjapaneva tähtsuse ja kõrvaldasid ühtlasi ühe tema näivatest vastuoludest. See on perioodilise süsteemi õigsuse parimaks kinnituseks.

§ 7. Radioaktiivsuse nähtused. Aastal 1898 avastas A. H. Becquerel (loe: bekere'l), et uraanil (U) ja tema ühenditel on tähelepanuväärne omadus: nad kiirgavad silmale nähtamatuid kiiri, mis mõjuvad pimedas fotoplaadile, ioniseerivad õhku (ioniseeritud õhk juhib elektrit), tungivad läbi õhukestest läbipaistmatutest plaadikestest jne. Seda uraani ja tema ühendite omadust nimetati radioaktiivsuseks (ladinakeelsest sõnast *„radius"* — kiir). Peale uraani on suurema või väiksema radioaktiivsusega veel elemendid aktiinium (Ac), toorium (Th), protaktiinium (Pa) ja mõningad teised.

Abikaasade M. ja P. Curie' (loe: kürii) poolt avastatud (1898. a.) raadium (Ra) osutus tugevasti radioaktiivseks elemendiks. Ümber töötanud ligi kaks vagunitäit uraanimaagi jääke, said nad mõne sajandiku grammi raadiumisoola. Kuid sellest hulgast oli küllalt, et avastada selle elemendi hämmastavaid omadusi.

Raadium kiirgab lakkamatult energiat. Tema temperatuur on alati kõrgem teda ümbritsevate kehade temperatuurist. 1 gramm raadiumi tekitab 1 tunnis 137 cal soojust. Raadiumikiirte toimel hakkavad paljud ained pimedas helendama, õhk muutub elektrijuhiks jne. Raadiumikiired põhjustavad kehal raskesti paranevaid põletushaavu; seemned kaotavad oma idanemisvõime; hapnik muutub osooniks; paljud liitained lagunevad (näiteks eraldavad raadiumisoolade vesilahused lakkamatult vesinikku ja hapnikku) jne.

Uurimistel selgus, et raadiumi poolt levitatud kiired on keerulise iseloomuga. Kui asetada mingisugune raadiumiühend (näiteks raadiumbromiid — $RaBr_2$) tugevasse elektrivälja, siis jaotuvad tema kiired kolmeks kiirte liigiks (joon. 71).



Joon. 71. Radioaktiivne kiirgus (skeem).

1. α-kiired kujutavad enesest positiivselt laetud heeliumiosakeste voolu, mis levivad suure kiirusega — ligi 20000 km/sek.[1]; α-osake kujutab enesest heeliumi aatomi tuuma. Perrin'i (loe: perrään) ettepanekul nimetati see osake „heelioniks". Elektriväljas hälbivad α-osakesed negatiivse pooluse suunas.

2. β-kiired kujutavad enesest vabade elektronide voolu, mis levivad tohutu kiirusega — ligi 200000 km/sek. Elektriväljas hälbivad nad positiivse pooluse suunas.

3. γ-kiired sarnanevad röntgenikiirtega. Nad ei hälbi elektriväljas.

Raadium avaldab oma radioaktiivseid omadusi nii puhtal kujul kui ka mitmesugustes ühendites.

Raadiumi kiirgamine on iseenesest toimuv protsess, s. o. ta toimub meie tahtest sõltumata.

Raadium on perioodilise süsteemi teise rühma positiivselt kahevalentne metall. Ta ühineb halogeenidega, andes soolasid, näiteks $RaCl_2$, $RaBr_2$ jne.

Raadium on looduses väga levinud; teda leidub kõikides pinnastes ja mineraalides. Paljude allikate veed on radioaktiivsete omadustega (sellega seletub nende tervistparandav mõju) jne. Kuid nimetatud ainete raadiumisisaldus on äärmiselt väike. Näiteks sisaldab 1 m^3 maakera koort keskmiselt $4 \cdot 10^{-6}$ g raadiumi.

[1] Heeliumi aatomi keskmine kiirus temperatuuril 0° C on 1,3 km/sek. Kiirus, millega eralduvad α-osakesed radioaktiivsel lagunemisel (ligi 20000 km/sek.), vastab heeliumi temperatuurile ligikaudu 66 000 000 000° C.

Kõige raadiumirikkam on uraanimaak, mis sisaldab umbes 0,2 g Ra 1 tonni maagi kohta.

Vähim raadiumihulk, mida on võimalik tõestada radioaktiivsuse abil, võrdub ühe sajamiljondiku grammiga (10^{-8} g).

Raadiumi ja tema ühendeid kasutatakse peamiselt nende teaduslikuks uurimiseks. Peale selle kasutatakse raadiumi ja tema ühendeid arstiteaduses (vähi, luupuse jt. haiguste ravimisel). Edasi kasutatakse raadiumi alaliselt kiirgavate värvide valmistamisel, mis on suure tähtsusega sõjaasjanduses, jne.

Mullas olevad radioaktiivsed ained avaldavad teatavat, kuid seni veel vähe uuritud mõju taimedele. Kaaliumi suurt tähtsust taimekasvu suhtes seovad mõned õpetlased tema radioaktiivsusega. On juhtumeid, kus mulla väetamine radioaktiivsete ainetega on andnud häid tulemusi. Näiteks on kastmine radioaktiivse veega suurendanud viljade ja rohtude saaki (taimede kasvu stimuleerimine). Kuid need tulemused pole veel lõplikult kontrollitud.

§ 8. Radioaktiivne lagunemine. Raadiumi lähimal uurimisel selgus, et kiirates laguneb ta kaheks väärisgaaside rühma kuuluvaks elemendiks — heeliumiks ja radooniks. Seda protsessi on võimalik avaldada võrrandiga:

$$Ra = Rn + He$$

Raadium, radoon ja heelium on elemendid. Seega kohtume siin esimest korda elementide muundumisega.

Raadiumi lagunemise tulemusena saadud radoon laguneb omakorda heeliumiks ja uueks radioaktiivseks aineks, mis omakorda laguneb jälle edasi, jne. On kindlaks tehtud, et raadium on uraani radioaktiivse muundumise ahela vahepealseks lüliks. Selle protsessi lõppsaaduseks on seatina.

Radioaktiivsuse nähtus tõestab, et keemilised elemendid ei ole absoluutselt muutumatud. Me näeme, et mõned elemendid teevad läbi sügavaid muutusi, mille tulemusena tekivad teised elemendid. Kuid need protsessid erinevad harilikest keemilistest reaktsioonidest. Keemilistel reaktsioonidel ei muutu elemendi aatom täiesti, sest ainete vahel toimuvate keemiliste reaktsioonide protsessid kulgevad välistes elektronkihtides, kusjuures aatomi tuum jääb muutumatuks. Radioaktiivne protsess seisab aga aatomi tuuma lagunemises. Edasi, keemilise reaktsiooni kiirus oleneb temperatuurist, katalüsaatori juuresolekust jne. Ja lõpuks on iga keemiline protsess suuremal või vähemal määral pöörduv. Radioaktiivse protsessi kulgemisele ei avalda mingit märgatavat mõju ei temperatuur ega rõhk. Samuti on see protsess pöördumatu.

§ 9. **Aatomi tuum.** Esimesel tutvumisel aatomi struktuuriga (VIII ptk., § 3) käsitlesime leppeliselt aatomi tuuma ühtlase, jagamatu tervikuna. Kuid radioaktiivsuse nähtused, millede olemus seisab aatomi tuuma lagunemises, näitavad tema keerulisust ja seda, et tal on teatud kindel struktuur.

Tänapäeval arvatakse, et aatomi tuum koosneb peamiselt kahte liiki osakestest — prootonitest ja neutronitest. Prooton kujutab enesest vesiniku aatomi tuuma. Prootoni massiks on võetud üks massiühik ja tema laenguks +1. Chadwick'i (loe: tšedvik) poolt 1932. a. avastatud neutron on elektriliselt neutraalne. Neutroni mass on lähedane prootoni massile ja võrdub samuti ühe massiühikuga.

Elementide aatomite tuumad tekivad mitmesuguse prootonite ja neutronite hulga ühinemisel. Näiteks koosneb kroomi aatomi tuum 24 prootonist ja 28 neutronist. Nimetatud osakesi on seega tuumas 24 + 28 = 52. Et iga osakese (s. o. prootoni ja neutroni) mass võrdub ühe ühikuga, siis võrdub kroomi aatomi tuuma mass 52 ühikuga. Aatomi mass on tegelikult koondunud tema tuumasse (elektronide massil on tähtsuseta osa; vt. lk. 120). Seega on ka kroomi aatomkaal lähedane samale suurusele, s. o. 52-le.

Neutroni laeng on null. Järelikult ei avalda neutronid mingisugust mõju aatomi tuuma laengu suurusele. 24 prootonit annavad kroomi aatomi tuumale laengu, mis võrdub $+1 \cdot 24 = +24$-ga. Niisama suur on ka kroomi järjekorranumber. Kroomi aatomi elektronide arv võrdub samuti 24-ga.

Seega:

1. *Elemendi aatomi tuuma laengut määrab tuuma koostisse kuuluvate prootonite hulk.*
2. *Elemendi järjekorranumber Z võrdub arvuliselt aatomi tuuma positiivse laenguga, samuti prootonite hulgaga tuumas ja näitab antud elemendi aatomi koostisse kuuluvate elektronide üldist hulka.*
3. *Elemendi aatomkaal täisarvuna võrdub aatomi tuuma koostisse kuuluvate prootonite ja neutronite hulgaga.*
4. *Aatomi tuuma koostisse kuuluvate neutronite hulk võrdub elemendi aatomkaalu ja järjekorranumbri vahega (A—Z).*

Edaspidises vajame nn. elemendi struktuurset sümbolit:

$$^{A}_{Z}R$$

kus: R — üks või teine keemiline element, A — tema aatomkaal, Z — järjekorranumber. Näiteks oleks arseeni struktuurne sümbol selline: $^{75}_{33}$As. Sellest sümbolist järgneb, et 1) arseeni aatomkaal (A) on 75 h.-ü.; 2) arseeni aatomi tuuma mass on 75; 3) arseeni aatomi tuum koosneb kokku 75 prootonist ja neutronist; 4) arseeni järjekorranumber Z on 33; 5) arseeni aatomi laeng on +33; 6) arseeni aatomi tuum sisaldab 33 prootonit; 7) arseeni aatomi tuuma neutronite arv $(A - Z) = 75 - 33 = 42$; 8) arseeni aatom sisaldab 33 elektroni. Edasi võib neid elektrone Mendelejevi tabelit kasutades jaotada kihtide järgi:

As: +33 | 2) 8) 18) 5)

§ 10. Isotoobid ja isobaarid. Uraani radioaktiivse lagunemise lõppsaaduseks on, nagu juba tähendatud, seatina. Selle seatina aatomkaalu määramisel täheldati huvitavat fakti: ta võrdus 206-ga, s. o. ta osutus tavalise seatina aatomkaalule lähedaseks, kuid mitte sellega võrdseks (207,2).

Ka tooriumi radioaktiivsel lagunemisel saadakse seatina. Selle seatina aatomkaaluks on 208. Järelikult saadakse uraani ja tooriumi lagunemise tulemusena kaks isesugust seatina, mis erinevad teineteisest aatomkaalus. Keemiliste omaduste poolest on nad teineteisele väga lähedased. Elemente, millel on peaaegu samad keemilised omadused, kuid erinev aatomkaal, nimetatakse i s o t o o p i d e k s (kreeka sõnadest *„isos"* — sama ja *„topos"* — koht), sest neil on perioodilises süsteemis üks ja sama koht. Harilik seatina, aatomkaaluga 207,2, on seega nimetatud kahe isotoobi segu. Elemente, mis kujutavad endast isotoopide segu, nimetatakse p l e j a a d i d e k s.

Aatomi tuuma struktuuri seisukohast seletub seatina isotoopsus järgmiselt. Seatina järjekorranumber $Z = 82$. Järelikult sisaldab seatina aatomi tuum 82 prootonit. Nimetatud prootonite arvuga võib liituda erinev hulk neutroneid. Ühel juhul sisaldab aatomi tuum 124 neutronit, teisel juhul 126. Esimesel juhul saadi seatina aatomi massiks $82 + 124 = 206$, teisel juhul $82 + 126 = 208$. Mõlemate seatina isotoopide struktuursed sümbolid on: $^{206}_{82}$Pb ja $^{208}_{82}$Pb. Järelikult on mõlematel seatina isotoopidel küll erinev mass, kuid ühesugune tuumalaeng. Et mõlematel seatina isotoopidel on ühesugune tuumalaeng, siis on nende aatomitel ka võrdne hulk elektrone, mis moodustavad sama arvu elektronkihte ühesuguse arvu valentselektronidega aatomi välises elektronkihis. Mõlemate seatina isotoopide aatomitel on ühesugune struktuur (seatina kuulub IV rühma ja VI perioodi koostisse):

Pb: +82 2) 8) 18) 32) 18) 4)

Elemendi keemilisi omadusi määravad peamiselt elemendi välise elektronkihi struktuur ja aatomi tuumalaeng. Me tähendasime, et seatina isotoopidel on ühesugune aatomi tuuma laeng ja ühesugune välise elektronkihi struktuur. Sellega seletub ka mõlemate seatina isotoopide keemiliste omaduste lähedus.

Näitest seatinaga selgub, et isotoop on tingitud sellest, et aatomi tuuma koostisse võib ühe ja sama prootonite arvu puhul kuuluda eri arv neutroneid,

mis põhjustavad isotoopide erinevat aatomkaalu ühesuguse tuumalaengu juures. Keemiliste meetodite abil määratavad elementide aatomkaalud ei ühti isotoopide tegelikkude aatomkaaludega, vaid on nende keskmisteks suurusteks. Seatina isotoopide aatomkaalud on 206 ja 208. Keemiliste meetodite abil määratud aatomkaal on seatinal 207,2. Harilik seatina kujutab endast plejaadi, milles 12 aatomi Pb kohta, mille aatomkaal on 208 h.-ü., kuulub 8 aatomit Pb aatomkaaluga 206 h.-ü.

Ülaltoodud seatina isotoopide segu aatomkaalu arvutamisel saadakse 207,2.

Uusimad uurimised on näidanud, et isotoopia on keemiliste elementide hulgas väga levinud. Tuntakse kolme vesiniku isotoopi, millede struktuursed sümbolid on: $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$ ja $^{3}_{1}H$ Hapniku plejaad koosneb kolmest isotoobist: $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$ ja $^{18}_{8}O$; tsingi plejaad sisaldab 5 isotoopi, tina oma — 11, elavhõbeda oma — 8 jne. Fluori, naatriumi, arseeni ja mõningaid teisi elemente pole seni veel õnnestunud isotoopideks lahutada.

Eespool oli tähendatud, et isotoobid on oma keemilistelt omadustelt üksteisele väga lähedased. Elementidel-plejaadidel on kindel ja püsiv koostis. See võimaldab plejaadi vaadelda kui homogeenset, just kui „puhast" elementi.

Mõnede elementide isotoopide aatomkaalud võivad omavahel ühtida. Näiteks on kroomi ühe isotoobi aatomkaal 54. Samasugune aatomkaal on ka raua ühel isotoobil. Elemente, milledel on erinevad keemilised omadused, kuid sama aatomkaal, nimetatakse i s o b a a r i d e k s (kreeka sõnadest *„isos"* — sama ja *„baros"* — kaal).

Mõnede isobaaride struktuursed sümbolid: $^{54}_{24}Cr$ ja $^{54}_{26}Fe$; $^{123}_{51}Sb$ ja $^{123}_{52}Te$. Isobaaride aatomituumad sisaldavad isesuguse hulga prootoneid, mistõttu neil on erinev tuumalaeng ja elektronide arv aatomis. Isobaarid erinevad omavahel keemilistelt omadustelt — nad on erinevad elemendid.

Isotoopide ja isobaaride kohta öeldut võib näitlikult kujutada elementide antimoni (Sb) ja telluuri (Te) kõrvutamisega:

Struktuursed sümbolid	$^{121}_{51}Sb$	$^{123}_{51}Sb$	$^{123}_{52}Te$	$^{128}_{52}Te$
	Isotoobid		*Isotoobid*	
Prootonite hulk	51	51	52	52
Tuumalaeng	+51	+51	+52	+52
Neutronite hulk	70	72	71	76
Tuuma osakeste üldarv	121	123	123	128
Elemendi aatomkaal	121	123	123	128
		Isobaarid		

Seega:

Isotoopideks nimetatakse ühe ja sama elemendi aatomi teisendeid, milledel on üksteisest erinev aatomi mass (aatom-

kaal), kuid sama tuumalaeng, elektronide hulk ja elektronkihtide struktuur.
Isobaarideks nimetatakse erinevate elementide aatomite teisendeid, milledel on sama aatomi mass (aatomkaal), kuid üksteisest erinev aatomi tuumalaeng, elektronide hulk ja elektronkihtide struktuur.

§ 11. Raske vesi. Vesiniku isotoop aatomkaaluga 2 avastati 1932. a. Omadustelt erineb ta märgatavalt vesiniku kergest isotoobist aatomkaaluga 1. Vesiniku raske isotoop nimetati deuteeriumiks, keemilise sümboliga D. Deuteeriumi ühend hapnikuga D_2O meenutab väliselt harilikku vett, kuid erineb sellest raskema erikaalu poolest. Seoses sellega nimetatakse ühendit D_2O „raskeks veeks".

Esmakordselt eraldati raske vesi harilikust veest 1933. a. Omadustelt erineb ta harilikust veest:

Omadused	Raske vesi (D_2O)	Harilik vesi (H_2O)
Erikaal temperatuuril 20° C	1,1056	0,9982
Maksimaalne tihedus temperatuuril . . .	11,6° C	4° C
Hangumistemperatuur	3,82° C	0° C
Keemistemperatuur	101,42° C	100° C
Soolade lahustamine (soola hulk grammides, mis küllastab 100 g vett temperatuuril 25° C):		
naatriumkloriid (NaCl)	30,5	39.5
baariumkloriid ($BaCl_2$)	28,9	35,7

Seega hangub ja keeb raske vesi kõrgemal temperatuuril kui harilik vesi, soolad lahustuvad raskes vees halvemini kui harilikus vees jne. Raske vesi ei soodusta organismide elutegevust, ta vähendab fermentide aktiivsust. Raske vesi on tänapäeval rohkearvuliste füüsika-, keemia- ja bioloogia-alaste uurimiste objektiks.

Rasket vett leidub harilikus vees umbes 0,002%. Nagu selgub, laguneb raske vesi elektrolüüsi toimel kergest veest raskemini; seda kasutataksegi tema eraldamiseks harilikust veest.

Vesiniku kolmandat isotoopi aatomkaaluga 3 nimetatakse triitiumiks, keemilise sümboliga T. Triitiumi ühendit hapnikuga T_2O nimetatakse „üliraskeks veeks" ehk triitiumoksüüdiks. Triitiumi ja triitiumoksüüdi on praegu veel vähe uuritud.

§ 12. Elementide muundumine. Keskaja keemikud pidasid võimalikuks muuta ühte elementi teiseks. Seda perioodi tuntakse keemias alkeemia nimetuse all. Alkeemikud on sajandite jook-

sul näinud palju asjatut vaeva ja kulutanud suuri varandusi elementide muundamise viiside otsingutel, püüdes eeskätt muuta kullaks vähem väärtuslikke aineid. Nad tegid palju katseid ja proovisid mitmesuguseid aineid, kuid kõik oli asjata. Alkeemikute viljatu töö on seletatav sellega, et nad kogusid ainult faktilist materjali ega taotlenud saadud tulemuste teaduslik-teoreetilist läbitöötamist. Kaasaja teaduse kindel seisukoht elementide muundumise suhtes on järgmine: harilikkude keemiliste meetodite abil on võimatu elemente muundada, sest need puudutavad vaid aatomi äärmisi väliseid elektronkihte. Et ühte elementi muundada teiseks, on tarvis aatomi sisekihtide, sealhulgas ka aatomi tuuma struktuuri haaravaid muutusi.

Viimaste aastate avastused aatomi struktuuri alal on võimaldanud lahendada elementide muundumise probleemi. Tekkis küsimus, kas pole võimalik kunstlikult muuta aatomi tuuma koostisse kuuluvate prootonite ja neutronite hulka ja ühes sellega muuta ühte elementi teiseks. Katse tulemused andsid sellele küsimusele jaatava vastuse. Näiteks kui mõjuda liitiumile kiiresti lendavate prootonite vooluga, saadakse väike hulk heeliumi; prooton põhjustab liitiumi aatomi tuuma tungides uue ebapüsiva tuuma tekkimise, mis laguneb kaheks heeliumi tuumaks. Seda protsessi on võimalik avaldada järgmise võrrandiga:

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} = {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (1)$$

Selles võrrandis tähistab struktuurne sümbol $^{1}_{1}\mathrm{H}$ prootonit (laeng $= +1$ ja mass $= 1$). Sel teel teostati ühe elemendi (liitiumi) muundamine (ehk transmutatsioon) teiseks (heeliumiks).

Tuntakse ka teisi elemendi muundamisi, näiteks:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} = {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{17}_{8}\mathrm{O} \qquad (2)$$

$$^{11}_{5}\mathrm{B} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} = {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n \qquad (3)$$

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} = {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \qquad (4)$$

$$^{31}_{15}\mathrm{P} + {}^{1}_{0}n = {}^{28}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (5)$$

Võrrand (2) näitab, et heeliumi aatomi tuuma (α-osakese) kokkupõrkel lämmastiku aatomi tuumaga tekivad üks hapniku isotoopidest ja prooton. Võrrand (3) näitab, et raske vesiniku (deuteeriumi) aatomi tuuma sattumisel boori aatomi tuumasse tekivad süsinik ja neutron ($^{1}_{0}n$ on neutroni struktuurne sümbol; mass $= 1$, laeng $= 0$). Alumiiniumist on võimalik saada räni (võrrand 4), fosforist saadakse neutroni toimel üks alumiiniumi isotoopidest (võrrand 5) jne.

Tänapäeval on laboratoorsetes tingimustes teostatud üle tuhande mitmesuguse tuumareaktsiooni. Selliste reaktsioonide abil on saadud uraanist uusi keemilisi elemente, mis asetsevad Mendelejevi perioodilises süsteemis uraani järel. Need on nn. „transuraanid", mis kuuluvad aktiniidide rühma. Tänapäevani on saadud neli sellist elementi: neptuunium — Np (järjekorranumber 93), plutoonium — Pu (järjekorranumber 94), ameriitsium — Am (järjekorranum-

ber 95) ja küürium — Cm (järjekorranumber 96). Nimetatud elemendid on ebapüsivad, nende aatomite tuum laguneb kergesti uusi elemente moodustades.

Paljudel tuumareaktsioonidel eraldub energia, mis on palju kordi suurem harilikel keemilistel reaktsioonidel eralduvast energiast. Näiteks eraldub 1 g vesiniku muundumisel heeliumiks sama energiahulk, mis tekib 15 t bensiini põletamisel. Eriti palju energiat vabaneb aatomi tuuma purustamisel.

Veel hiljuti arvati, et pole võimalik radioaktiivset lagunemist peatada ega kiirendada. Kuid tänapäeval on õnnestunud leida lagunemisprotsessi mõjustamise viise ja põhjustada mõnede elementide, näiteks boori, süsiniku, fosfori jt. kunstlikku radioaktiivsust [J. Curie ja F. Joliot (loe: žolioo)].

Käesolevas paragrahvis toodud teatmed kõnelevad sellest, et elementide muundamise (transmutatsiooni) küsimus on lahendatud positiivses mõttes. Kuid tehniliselt ei ole see probleem kaugeltki veel täiesti lahendatud. Keemikule on väga tähtis iga reaktsiooni „saagis", s. o. missugust osa kulutatud ainetest võib saada antud protsessi kulgemisel valmissaaduse näol. See saagis on tuumareaktsioonidel seni veel äärmiselt väike. Kuid teaduse ja tehnika ajalugu õpetab meid, et tee probleemi teaduslikult lahendamiselt selle tehnilise teostumiseni ei ole eriti pikk.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Sõnastada Mendelejevi seadus.
2. Nimetada, mitu perioodi ja rühma on Mendelejevi perioodilisel süsteemil.
3. Mis on periood?
4. Nimetada seos rühma numbri ja elementide valentsi vahel hapniku suhtes.
5. Kuidas muutub elementide valents rühmade järgi vesiniku suhtes?
6. Kirjutada üldkujul kõikide rühmade elementide kõrgeimate oksüüdide valemid.
7. Kui suur on nullrühma elementide valents?
8. Kuidas paiknevad metallid ja metalloidid perioodilises süsteemis? Näidata, missuguses Mendelejevi tabeli osas on ülekaalus metallid ja vastavalt metalloidid.
9. Milles erinevad paarisridades olevad elemendid paaritutes ridades olevatest elementidest?
10. Kasutades elementide tabelit kirjeldada hiljuti avastatud elemendi reeniumi (VII rühmas) omadusi. On ta metall või metalloid? Kirjutada tema kõrgeima oksüüdi valem; kirjutada a) kaaliumrenaadi, b) ammooniumrenaadi valem.
11. Selgitada perioodilise süsteemi tähtsust.
12. Mis on radioaktiivsus?
13. Mis on järjekorranumber ja millele ta osutab?
14. Anda perioodilisuse seaduse nüüdisaegne sõnastus.
15. Joonestada, arvestades elemendi asukohta perioodilises süsteemis, arseeni, mangaani, hõbeda, raua, volframi, seatina ja elavhõbeda aatomi elektronskeem.
16. Mis on isotoobid ja isobaarid?
17. Missugustest algosakestest koosneb elemendi aatomi tuum? Milles erinevad üksteisest sellest seisukohast a) antud elemendi isotoobid, b) erinevate elementide isobaarid?

18. Mis on elemendi struktuurne sümbol?

19. Seletada järgmised elementide struktuursed sümbolid:

$$^{24}_{12}Mg;\ ^{52}_{24}Cr;\ ^{80}_{34}Se;\ ^{107}_{47}Ag;\ ^{109}_{47}Ag;\ ^{184}_{74}W;\ ^{200}_{80}Hg$$

20. Mitu prootonit ja neutronit sisaldab aatomi tuum, mille struktuurne sümbol on $^{208}_{82}Pb$? Mitu elektroni sisaldab aatom ja kuidas asetsevad need üksikutes elektronkihtides, kui on teada, et see on IV rühma pearühma element?

21. Leida raske vee molekulkaal ja koostis protsentides.

22. Nimetada näiteid elementide muundumise kohta.

XV peatükk.

Lämmastik ja tema ühendid.

§ 1. Lämmastikurühm. Lämmastikurühma kuuluvad elemendid lämmastik (N — 14,008), fosfor (P — 30,98), arseen (As — 74,91), antimon (Sb — 121,76) ja vismut (Bi — 209). Need elemendid kuuluvad Mendelejevi perioodilise süsteemi V rühma. Peale nende esineb V rühmas allrühmana veel rida metalliliste omadustega elemente (nn. vanaadiumi allrühm): vanaadium (V — 50,95), nioobium (Nb — 92,91) ja tantaal (Ta — 180,88).

Lämmastikku sisaldavad ained ning samuti fosfori ja arseeni ühendid on suure tähtsusega põllumajandusele (väetusained, taimekaitsevahendid) ja samuti riigikaitsele (lõhkeained ja keemilised ründeained). Lämmastik on valkude koosteosa; valkudeta on võimatu organismi olemasolu. Samuti kuulub ka fosfor paljude valkude koostisse.

§ 2. Lämmastik looduses. Lämmastik on levinud kõige rohkem maakera koore pealmistes kihtides ja atmosfääris, s. o. maakera nendes piirkondades, kus orgaaniline elu avaldub suuremal määral. Atmosfääri õhus leidub vaba lämmastikku ruumala järgi 78%, mis vastab hiiglaslikule õhulämmastiku hulgale — $4 \cdot 10^{15}$ tonnile. Valgud sisaldavad 15—19% lämmastikku. Lämmastikku leidub maapinnas mitmekesiste mineraalsete ja orgaaniliste ühenditena.

§ 3. Lämmastiku saamine. Lämmastikku on võimalik saada õhust, sidudes hapnikku kergesti oksüdeeruvate ainetega. Tööstuses juhitakse selleks otstarbeks õhuvoolu üle kuumendatud vaselaastude; oksüdeerudes seob vask õhuhapniku. Lämmastikku saadakse veel vedela õhu fraktsioneerimisel. Saadud lämmastik on ebapuhas, sest ta sisaldab vääris- ja teisi gaase. Puhast lämmastikku võib saada mõnede lämmastikushappe soolade lagundamisel, näiteks ammooniumnitritist (NH_4NO_2) võrrandi järgi:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

§ 4. Lämmastiku füüsilised ja keemilised omadused. Lämmastik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Normaaltingimustes kaalub 1 liiter lämmastikku 1,25 g. Ta veeldub küllalt raskesti. (Lämmastiku veeldamine ei valmista kaasaja tehnikale enam raskusi.) Lämmastik on tüüpiline metalloid. Tema molekul koosneb kahest aatomist. Tema valem on N_2. Oma keemiliste omaduste poolest on lämmastik väärisgaas, mis seletub tema molekuli püsivusega.

Selleks et molekul laguneks aatomiteks, tuleb kulutada teatud kindel energiahulk (dissotsiatsioonisoojus), mille arvulist suurust võib kasutada aine püsivuse näitajana.

Mõningate lihtainete molekulide dissotsiatsioonisoojus:

Dissotsiatsioon	Dissotsiatsioonisoojus (kcal/g-mol)
$J_2 \rightleftarrows J + J$	35,4
$Br_2 \rightleftarrows Br + Br$	46,0
$Cl_2 \rightleftarrows Cl + Cl$	58,0
$H_2 \rightleftarrows H + H$	103,0
$O_2 \rightleftarrows O + O$	117,4
$N_2 \rightleftarrows N + N$	169

Toodud arvudest selgub, et side lämmastiku molekuli aatomite vahel on tunduvalt tugevam kui mitmete teiste lihtainete molekulides.

Harilikes tingimustes reageerib lämmastik väga raskesti teiste elementidega. Põlemist ja hingamist ta ei võimalda. Kõrgel temperatuuril ühineb lämmastik paljude metallidega, moodustades vastavaid nitriide, näiteks magneesiumnitriid (Mg_3N_2), kaltsiumnitriid (Ca_3N_2) jt. Volta kaare temperatuuril ühineb lämmastik hapnikuga lämmastikoksüüdideks. Kõrgel temperatuuril ja suurel rõhul ühineb lämmastik katalüsaatorite vahendusel vesinikuga ammoniaagiks (NH_3). Teatud tingimustel võib ta ühineda ka teiste elementidega (väävliga, klooriga jne.).

Lämmastiku järjekorranumber on 7. Järelikult on tema aatomi tuuma laeng +7. Lämmastiku aatom sisaldab 7 elektroni, milledest 5 on valentselektronid. Seega on lämmastiku kõrgeim positiivne valents +5, negatiivne aga —3.

Vaba (gaasilist) lämmastikku kasutatakse elektrilampide täitmiseks (et ära hoida metallist hõõgniidi oksüdeerumist), samuti selliste keemiliste tööde teostamisel, kus õhuhapniku juuresolek pole soovitav. Suurimat tähtsust omab aga lämmastik keemiatööstuse lähteainena, mida lähemalt käsitleme allpool.

Analoogiliselt atomaarsele vesinikule (lk. 73) ja atomaarsele hapnikule (lk. 69) tuntakse ka atomaarset lämmastikku. Teda saa-

dakse tavalisest lämmastikust elektrilaengu vaiksel lahendusel 2 mm rõhul. Mõni aeg tagasi oletati, et aktiivne lämmastik kujutab endast N_3. Kuid on tõenäolisem, et ta koosneb vabadest N aatomitest (atomaarne lämmastik). Atomaarne lämmastik on suure keemilise aktiivsusega: ta moodustab kergesti metallidega nitriide, reageerib energiliselt mitmesuguste ainetega jne.

§ 5. Ammoniaak. Lämmastik annab vesinikuga mitu ühendit. Tähtsaim neist on ammoniaak (NH_3). Vaba ammoniaaki tunduvates kogustes looduses ei leidu. Õhk sisaldab ammoniaaki tähtsusetul hulgal: 1 ruumalaühik NH_3 1 000 000 ruumalaühiku õhu kohta. Enam-vähem suured kogused ammoniaaki tekivad valkude ja teiste lämmastikku sisaldavate orgaaniliste ainete (näiteks uriini, maapinna surnud orgaaniliste ainete jne.) mädanemisel. Surnud orgaanilise aine lagunemise protsessi maapinnas ühes ammoniaagi tekkimisega nimetatakse *ammoniseerumiseks*. Sõnniku seiskumisel tekib samuti ammoniaak. Sõnniku ebaõigel hoidmisel lendub ammoniaak ja sõnniku kui lämmastikväetise väärtus väheneb.

Väikesi ammoniaagi hulki on võimalik saada kange ammooniumhüdroksüüdi (NH_4OH) keetmisel, mis laguneb sel puhul võrrandi järgi:

$$NH_4OH = NH_3 \uparrow + H_2O$$

Laboratooriumides saadakse ammoniaaki tavaliselt ammooniumkloriidi (salmiaagi) (NH_4Cl) ja kaltsiumhüdroksüüdi [$Ca(OH)_2$] vastastikusel toimel soojendamisel. Reaktsioon kulgeb kahes järgus:

1. Ammooniumhüdroksüüdi (NH_4OH) tekkimine:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_4OH + CaCl_2$$

ammooniumkloriid — kaltsiumhüdroksüüd — ammooniumhüdroksüüd — kaltsiumkloriid

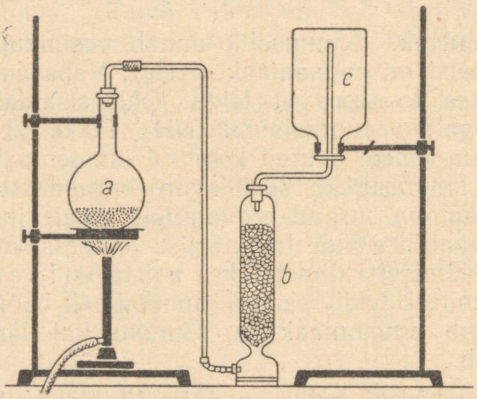
2. Ammooniumhüdroksüüdi kui ebapüsiva aine lagunemine soojendamisel ammoniaagiks ja veeks:

$$2NH_4OH = 2NH_3 + 2H_2O$$

Liites mõlemad võrrandid saame:

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

Joonisel 72 on kujutatud ammoniaagi saamise seadis. Ammooniumkloriidi ja kaltsiumhüdroksüüdi segu asetatakse kolbi *a*. Eralduvat ammoniaaki kuivatatakse, juhtides teda läbi kaltsiumoksüüdiga (kustutamata lubjaga) täidetud nõu *b*. (Ammoniaaki ei saa kuivatamise otstarbel juhtida läbi väävelhappe, sest ammoniaak rea-



Joon. 72. Seadis ammoniaagi saamiseks.

geerib väävelhappega.) Ammoniaak on õhust ligi kaks korda kergem. Teda kogutakse otseselt põhjaga ülespoole pööratud purki *c*, silindrisse jne. (ammoniaaki pole võimalik koguda vee peal, sest et ta vees väga hästi lahustub).

§ 6. Ammoniaagi omadused. Ammoniaak on värvuseta teravalõhnaline gaas. Normaaltingimustes kaalub 1 liiter ammoniaaki 0,77 g. Ta veeldub kergesti. Vedela ammoniaagi aurumisel neeldub tunduval hulgal soojust. Seda omadust kasutatakse külmutusmasinate abil kunstjää valmistamiseks ja samuti külmutushoonetes (kiiresti riknevate toiduainete — liha jt. säilitamisel).

Ammoniaak lahustub vees hästi: 1 ruumalaühik vett lahustab temperatuuril 0° C 1130 ruumalaühikut ja temperatuuril 20° C 510 ruumalaühikut ammoniaaki. Lahustumisel ühineb osa ammoniaagist veega võrrandi kohaselt:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \qquad (1)$$

Ülejäänud ammoniaak asub vees lahustunud olekus.

NH_4OH — ammooniumhüdroksüüd (tavaline, ebaõige nimetus — nuuskpiiritus). Oma keemiliste omaduste poo-

lest on ammooniumhüdroksüüd leelis (seepärast on valemis esile tõstetud hüdroksüülrühm OH). Vesilahustes ioniseerub ta võrrandi järgi:

$$NH_4OH \rightleftarrows \underset{\text{ammooniumi katioon}}{NH_4^{\cdot}} + \underset{\text{hüdroksüülioon (anioon)}}{OH'} \qquad (2)$$

Ammooniumhüdroksüüdi dissotsiatsiooniaste on väike: detsinormaallahuses 1,3%. Seega on ammooniumhüdroksüüd nõrk, keemiliselt väheaktiivne leelis.

Ammooniumhüdroksüüd on ebapüsiv ühend; ta laguneb soojendamisel ammoniaagiks ja veeks:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \qquad (3)$$

See protsess toimub osaliselt ka tavalisel temperatuuril (seepärast lõhnab ammooniumhüdroksüüd alati ammoniaagi järgi).

Kõrvutades valemid (1) ja (3) näeme, et nad on vastastikku pöörduvad. See viitab sellele, et protsess

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

on pöörduv. Igal antud temperatuuril (püsiva rõhu puhul) kujuneb süsteemis kindel tasakaal. Temperatuuri tõstmisel nihkub tasakaal vasakule — ammooniumhüdroksüüdi lagunemise poole, kuna temperatuuri alandamisel nihkub tasakaal paremale (NH_4OH kontsentratsiooni suurenemise poole).

Kõrvutame nüüd valemid (3) ja (2). Üks neist (2) osutub elektrolüütilise dissotsiatsiooni võrrandiks, teine (3) aga termilise dissotsiatsiooni omaks. Reaktsiooni (2) tulemuseks on ioonid, reaktsiooni (3) tulemuseks molekulid, mis on võimelised iseseisvalt eksisteerima. Kangeima ammoniaagi vesilahus sisaldab 35% NH_3. Selle lahuse erikaal on 0,882. Tavaline, reaktiivina müügil olev ammoniaagi vesilahus sisaldab 25% NH_3 (erikaal 0,91). Apteekides müügil olev nuuskpiiritus sisaldab 10% NH_3 (erikaal 0,96).

Kuumutamisel kuni 700°-ni C laguneb ammoniaak lämmastikuks ja vesinikuks (termiline dissotsiatsioon):

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

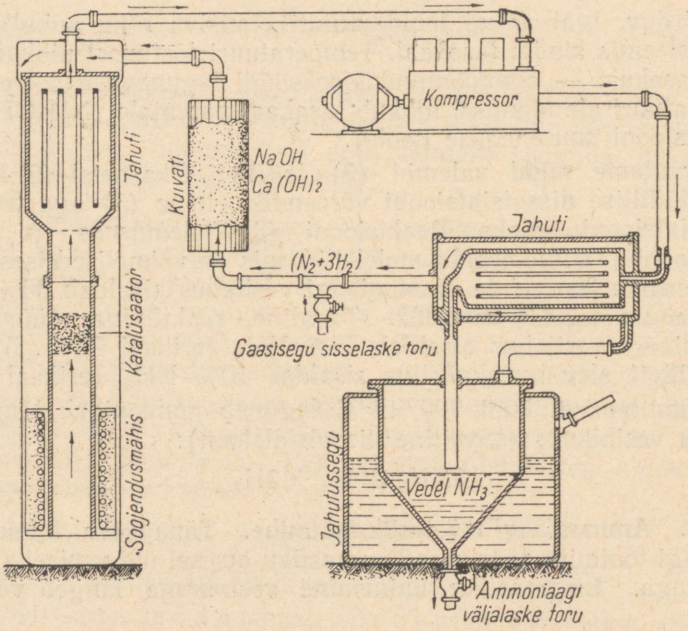
§ 7. Ammoniaagi tööstuslik tootmine. Tänapäeval toimub ammoniaagi tootmine tööstuses lämmastiku otsesel ühinemisel (õhust) vesinikuga. Lämmastiku ühinemine vesinikuga kulgeb võrrandi järgi:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$$

See reaktsioon on pöörduv. Igal temperatuuril ja rõhul kujuneb süsteemis kindel koguseline vahekord ammoniaagi ja lähtegaaside (vesiniku ja lämmastiku) vahel.

Ammoniaagi tootmiseks valitakse soodsaim temperatuur ja rõhk. Näiteks teostatakse ammoniaagi süntees Haber-Bosch'i meetodi järgi temperatuuril 600° C ja rõhul 200 at. Sünteesil Casale ja Claude'i meetodi järgi kasutatakse kõrget rõhku (750—1000 at). Ammoniaagi saagise tõstmiseks kasutatakse katalüsaatoreid — peamiselt rauda, mis on aktiveeritud mitmesuguste lisanditega (kaaliumi-, alumiiniumi- jt. ühendid). Seega tuleb lämmastiku ja vesiniku ühinemise reaktsiooni teostamiseks tööstuslikus ulatuses üheaegselt kasutada keemilise protsessi kolme tähtsamat tegurit: kõrget temperatuuri, kõrget rõhku ja üliaktiivseid katalüsaatoreid.

Õhulämmastikust ammoniaagi sünteesimise seadeldise üldskeem on toodud joonisel 73. 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



Joon. 73. Ammoniaagi sünteesi tööstusliku seadeldise skeem.

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.

Ammoniaagi sünteesi peeti tüüpiliseks katalüütiliseks protsessiks. Basse (1934) aga näitas, et kasutades ülikõrgeid rõhke (4000—5000 at) on ammoniaagi süntees lämmastikust ja vesinikust teostatav ka ilma katalüsaatorita, kusjuures ammoniaagi saagis küünib 100%-ni. Basse meetod omab rida olulisi paremusi: langeb ära lämmastiku-vesiniku segu tsirkulatsiooni vajadus aparatuuris ja samuti lähtegaaside puhastamine (kuna näiteks Basse meetodi puhul võib gaasisegu sisaldada kuni 5% H_2S, kuni 25% CO jne., mis on lubamatu ammoniaagi katalüütilisel tootmisel).

§ 8. Ammooniumühendid. Ammooniumhüdroksüüdi (NH_4OH) ja hapete vahel toimub neutraliseerumisreaktsioon, näiteks:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$
$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Neid ühendeid võib saada ka hapete otsesel küllastamisel gaasilise ammoniaagiga:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \quad (1)$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 \quad (2)$$

NH_4Cl ja $(NH_4)_2SO_4$ on oma keemilise iseloomu poolest tüüpilised soolad. Järelikult võib reaktsioone (1) ja (2) vaadelda neutraliseerumisreaktsioonide eritüübina, kus puudub vee eraldumine. Seejuures tekkivate ühendite märkimisväärseks iseärasuseks on metalli katiooni puudumine neis, mida asendab aatomite rühm NH_4. See rühm ei ole võimeline püsima üksiku iseseisva osakesena, s. o. ta osutub radikaaliks (molekuli osaks). Radikaali NH_4 nimetatakse a m m o o n i u m i k s. Näitena mõnede ühendite nimetused, mis sisaldavad ammooniumrühma:

NH_4OH — ammooniumhüdroksüüd,
NH_4Cl — ammooniumkloriid,
$(NH_4)_2SO_4$ — ammooniumsulfaat jne.

Ammooniumrühm on positiivselt ühevalentne. Oma keemiliste omaduste poolest on ammooniumühendid väga sarnased leelismetallide ühenditega ja koostise poolest nendega samatüübilised.

Näiteid:

ammooniumühendid	kaaliumi ühendid
$\overset{+1}{N}H_4\overset{-1}{O}H$	$\overset{+1}{K}\overset{-1}{O}H$
$\overset{+1}{N}H_4\overset{-1}{Cl}$	$\overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl}$
$\overset{+1}{N}H_4\overset{-1}{N}O_3$	$\overset{+1}{K}\overset{-1}{N}O_3$
$(\overset{+1}{N}H_4)_2\overset{-2}{C}O_3$	$K_2\overset{-2}{C}O_3$

Järelikult,

ammoonium (NH_4) *on positiivne ühevalentne metallisarnane radikaal (katioon).*

Enamik ammooniumsoolasid lahustub vees hästi, samuti nagu leelismetallide soolad (vt. lahustuvuse tabelit lk. 169). Rida ammooniumsoolasid sublimeerub kergesti kuumutamisel, sealjuures lagunedes (termiline dissotsiatsioon).

Näiteks:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

ammoonium-kloriid

Jahtumisel ühinevad ammoniaak ja gaasiline kloorvesinik uuesti ammooniumkloriidiks. Leelised tõrjuvad kuumutamisel amooniumsooladest ammoniaagi välja, näiteks:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$$
$$NH_4OH = NH_3\uparrow + H_2O$$

Eralduvat ammoniaaki on võimalik avastada lõhna järgi. Reaktsiooni leelistega kasutatakse seetõttu ammooniumühendite tõestamiseks. Järelikult leelised on ammooniumrühma reaktiiviks.

§ 9. Ammoniaagi ja ammooniumühendite kasutamine. Tehnikas kasutatakse ammoniaaki madala temperatuuri saamiseks (külmutusseadistes). Edasi kasutatakse teda metallide pinnakihi töötlemisel (terase azoteerimine).

Ammoniaagi vesilahust kasutatakse laboratooriumides nõrga leelisena (ammooniumhüdroksüüd — NH_4OH). Edasi kasutatakse ammoniaaki sooda valmistamiseks Solvay menetlusel ja ka värvi-

misel. Nuuskpiiritust kasutatakse arstiteaduses. Suurim hulk ammoniaaki läheb keemilisele töötlemisele:

1) ammooniumsooladeks,
2) lämmastikhappeks ja mitmesugusteks nitraatideks ning
3) sünteetiliseks kusiaineks — $CO(NH_2)_2$.

Ammooniumsoolasid kasutatakse väetisena.

§ 10. Lämmastiku ühendid hapnikuga. Harilikkudes tingimustes lämmastik hapnikuga ei ühine. Seetõttu ongi võimalik nende samaaegne olemasolu õhus nii suurtes kogustes. Vastavates tingimustes aga moodustab lämmastik hapnikuga rea oksüüde, mis omavad peamiselt hapete anhüdriidide iseloomu, sest lämmastik on metalloid:

Lämmastiku oksüüdid		Vastavad happed	
Dilämmastikoksüüd . .	N_2O	Hüpolämmastikushape .	$H_2N_2O_2$
Lämmastikoksüüd . . .	NO	Tundmatu	—
Dilämmastiktrioksüüd (lämmastikushappe anhüdriid)	N_2O_3	Lämmastikushape . . .	HNO_2
Lämmastikdioksüüd . .	NO_2	Hapete segu .	$HNO_2 + HNO_3$
Dilämmastiktetroksüüd . .	N_2O_4		
Dilämmastikpentoksüüd (lämmastikhappe anhüdriid)	N_2O_5	Lämmastikhape . . .	HNO_3

Kõikide lämmastikoksüüdide tekkimisel neeldub soojust, s. o. nad on endotermilised ained.

Dilämmastikoksüüd (N_2O) on värvuseta, nõrga lõhnaga gaas. Väikeste koguste sissehingamine mõjub erutavalt (seetõttu nimetatakse teda vahel ka „naerugaasiks"). Kõrgendatud temperatuuril on ta tugev oksüdeerija. Dilämmastikoksüüdile vastab hüpolämmastikushape ($H_2N_2O_2$). Seni aga ei ole korda läinud teda N_2O-st otseselt saada. Hüpolämmastikushape on ebapüsiv ühend, ta laguneb plahvatusega. Selle happe tuntud soolasid nimetatakse hüponitrititeks. Need on samuti ebapüsivad ühendid.

Lämmastikoksüüd (NO) on värvuseta gaas; ta oksüdeerub kergesti õhuhapniku toimel pruuniks lämmastikdioksüüdiks (NO_2):

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Lämmastikdioksüüd (NO_2) on oksüdeerija. NO_2 oksüdeerib väävlishappe anhüdriidi väävelhappe anhüdriidiks ($SO_2 \rightarrow SO_3$); sellel põhineb väävelhappe tootmine kambermenet-

lusel. Jahutamisel veeldub lämmastikdioksüüd kollaseks vedelikuks, mis tardub värvusetuks kristalseks massiks koostisega N_2O_4 (dilämmastiktetroksüüd); viimane veeldub temperatuuril —10° C. Teostub polümerisatsioon (molekulide tihenemine): $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$. Temperatuuri tõusul lagunevad N_2O_4 molekulid järk-järgult lämmastikdioksüüdi molekulideks: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$.

§ 11. Dilämmastiktrioksüüd ja lämmastikushape. Dilämmastiktrioksüüd ehk lämmastikushappe anhüdriid (N_2O_3) on madalatel temperatuuridel sinine vedelik, mis jahutamisel alla —103° tardub helesinisteks kristallideks. Temperatuuril —2° C omandab rohelise värvuse ja keeb, lagunedes seejuures lämmastikoksüüdiks ja lämmastikdioksüüdiks võrrandi järgi:

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

Lämmastikushappe anhüdriid moodustab veega lämmastikushappe (HNO_2):

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

Lämmastikushape on ebapüsiv. Teda on võimalik saada vaid lahja vesilahusena. Kontsentreerituma lahuse saamise katsel laguneb ta lämmastikushappe anhüdriidiks ja veeks ning lämmastikushappe anhüdriid laguneb omakorda lämmastikoksüüdideks. Nii näiteks väävelhappe toimel naatriumnitritisse kulgevad järgmised reaktsioonid:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$
$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$
$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

Lõpptulemusena tekivad seega lämmastikoksüüd ja lämmastikdioksüüd.

Lämmastikushappe soolad (nitritid) on happest tunduvalt püsivamad. Praktilist kasutamist leiab naatriumnitrit ($NaNO_2$) (kasutatakse värvainete valmistamisel, orgaanilise sünteesi puhul jne.).

§ 12. Dilämmastikpentoksüüd ehk lämmastikhappe anhüdriid. Lämmastikhappe anhüdriidi saadakse lämmastikhappe destilleerimisel fosforhappe anhüdriidiga:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

või

$$N_2O_5 \cdot H_2O + P_2O_5 = N_2O_5 + P_2O_5 \cdot H_2O$$

Lämmastikhappe anhüdriid (N_2O_5) on hapnikurikkaim lämmastikoksüüd. Ta on värvuseta kristalne aine, mis sulab temperatuuril 30°. Lämmastikhappe anhüdriid reageerib energiliselt veega, andes lämmastikhappe:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

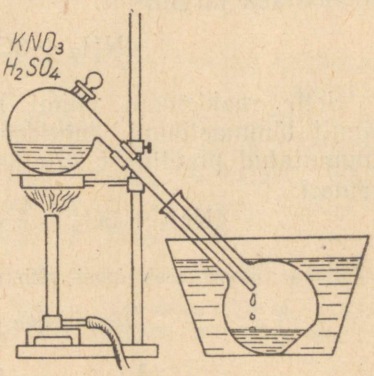
Lämmastikhappe anhüdriid on hügroskoopne. Soojendamisel laguneb ta lämmastikdioksüüdiks ja hapnikuks:

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

§ 13. Lämmastikhape. Laboratooriumis saadakse lämmastikhapet kontsentreeritud väävelhappe toimel salpeetrisse:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

Et lämmastikhape on väävelhappest kergemini lenduv (esimese keemistäpp on 86° C, teisel 338° C), siis destilleerub retorti (joon. 74) asetatud salpeetri ja väävelhappe segust kuumutamisel esimesena lämmastikhape. Teda kogutakse veega jahutatud kogujasse (kolbi). Saadud happe kollakas värvus on tingitud lämmastiku oksüüdidest, mis tekivad lämmastikhappe osalisel lagunemisel ($2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O$) ja lahustuvad selles.



Joon. 74. Seadis lämmastikhappe saamiseks laboratooriumis.

Lämmastikhapet valmistati tööstuses varem salpeetrist väävelhappe toimel. Käesoleval ajal toodetakse lämmastikhapet peaaegu eranditult õhulämmastikust. Selleks kasutati esmalt lämmastiku ja hapniku ühinemise reaktsiooni volta kaare temperatuuril (Birkelandi ja Eyde kaaremeetod). Sel puhul kulgevaid protsesse on võimalik väljendada järgmiste võrrandite abil:

1. Lämmastik moodustab hapnikuga elektriahjus lämmastikoksüüdi [1]:

[1] Kalorites antud reaktsioonisoojused on toodud informatsiooniks. Nende arvude meelespidamine ei ole tarvilik.

$$N_2 + O_2 = 2NO - 43{,}2 \text{ kcal}$$

2. Lämmastikoksüüd oksüdeerub õhuhapniku toimel lämmastikoksüüdiks:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 26{,}9 \text{ kcal}$$

3. Lämmastikdioksüüd annab veega lämmastikhappe:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO + 32{,}5 \text{ kcal}$$

Reaktsioonil ülejäävat lämmastikoksüüdi (NO) oksüdeeritakse uuesti jne.

Lämmastikhappe saamiseks kaaremeetodi abil kulutatakse väga palju elektrienergiat. Selle tõttu on see menetlus tänapäeval peaaegu täiesti kõrvale jäetud.

Käesoleval ajal valmistatakse peaaegu kogu lämmastikhape ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel.

Ammoniaak õhus ei põle. Hapniku atmosfääris põleb aga ammoniaak järgmiselt:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O \qquad (1)$$

Selle reaktsiooni puhul kulgeb ammoniaagi oksüdeerumine ainult lämmastikuni. Juhtides aga ammoniaagi ja õhu segu üle kuumutatud plaatinast katalüsaatori, toimub oksüdeerumine sügavamalt:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 216{,}6 \text{ kcal} \qquad (2)$$

Kaks viimast reaktsiooni võib esitada redoks-protsessina järgmiselt:

1. $\overset{-3}{4NH_3} + \overset{0}{3O_2} = \overset{0}{2N_2} + \overset{-2}{6H_2O}$

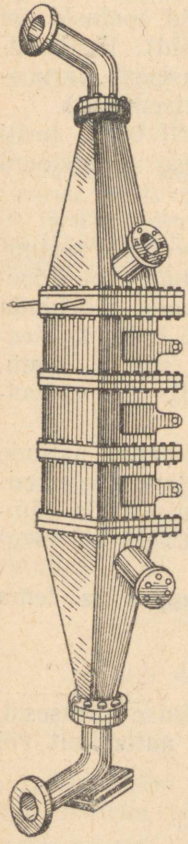
   lämmastiku oksüdeerumine; $3e$; $4e$; *hapniku redutseerumine*

2. $\overset{-3}{4NH_3} + \overset{0}{5O_2} = \overset{+2}{4NO} + \overset{-2}{6H_2O}$

   lämmastiku oksüdeerumine; $5e$; $4e$; *hapniku redutseerumine*

Esimese reaktsiooni puhul oksüdeerub lämmastiku ioon N^{-3} kuni elektriliselt neutraalse olekuni, kusjuures iga ioon annab ära 3 elektroni (näidatud noole juures). Elektriliselt neutraalne hapniku aatom redutseerub negatiivselt kahevalentseks iooniks O^{-2}. Molekuliga O_2 liitub 4 elektroni (samuti näidatud noole juures). Neli NH_3 molekuli annab ära 12 elektroni, millised võtab vastu kolm O_2 molekuli, igaüks 4.

Teise reaktsiooni juures toimub lämmastiku oksüdeerumine sügavamalt: N^{-3}ioonist kuni N^{+2}ioonini, kusjuures iga lämmastiku molekul annab ära viis elektroni; 4 NH_3 molekuli annavad ära kokku 20 elektroni, millised võtab vastu viis O_2 molekuli, igaüks 4.



Joon. 75. Konverter ammoniaagi oksüdeerimiseks.

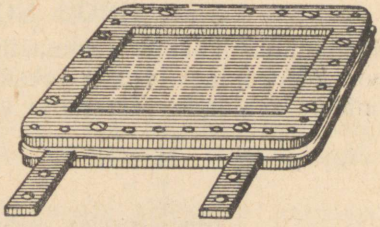
Edasi toimub lämmastikoksüüdi kasutamine samuti nagu kaaremeetodi puhul.

Ammoniaagi oksüdeerimiseks tööstuslikkudes tingimustes juhitakse ammoniaagi ja õhu segu temperatuuril 500° C teatud kiirusega läbi kontaktikambri — konverteri, mis sisaldab plaatinast reste (joon. 75). Joonisel 76 on näidatud selline rest. Tekkinud lämmastikoksüüdi muutmine lämmastikhappeks toimub samal viisil nagu kaaremeetodi puhul.

Ammoniaagi oksüdeerimisel saadud lämmastikhape sisaldab 50—55% HNO_3. Teda kasutatakse kas mineraalväetiste valmistamiseks või ta kontsentreeritakse. Kontsentratsiooni tõstmiseks destilleeritakse lämmastikhapet ühes kontsentreeritud väävelhappega eriaparaatides. Saadud hape sisaldab 96—98% HNO_3.

NSV Liidus kasutatakse järgmisi lämmastikhappe sorte:

1) tehniline: kangus 54—86% HNO_3, erikaal 1,39—1,51; sisaldab lisandeid kloriidide, lämmastikhapendite ja rauasoolade näol;



Joon. 76. Plaatinast rest.

2) puhastatud: kangus 55—80% HNO_3; ei sisalda kloriidide ja raualisandeid;

3) keemiliselt puhas: sisaldab 96% HNO_3; erikaal 1,50;

4) suitsev: erikaal 1,52; sisaldab ligi 99% HNO_3.

Niinimetatud punane lämmastikhape sisaldab suuremal hulgal lahustunud NO_2.

§ 14. Lämmastikhappe omadused. Puhtas olekus on lämmastikhape värvuseta vedelik erikaaluga 1,53 temperatuuril 0° C. Tardub temperatuuril —41,2° C lumivalgete kristallidena. Keeb temperatuuril 86° C. Niiskes õhus suitseb tugevasti.

Lämmastikhape on tugev, keemiliselt väga aktiivne hape. Reageerib kergesti peaaegu kõikide metallidega (välja arvatud kuld ja plaatina). Annab suure hulga vees hästi lahustuvaid soolasid (ei moodusta peaaegu üldse vees lahustumatuid soolasid). Kontsentreeritud lämmastikhape tekitab nahale sattudes raskesti paranevaid põletushaavu (ettevaatust lämmastikhappe käsitsemisel!).

Lämmastikhape on vähepüsiv. Juba temperatuuril 0° C (eriti valguses) algab tema osaline lagunemine järgmise reaktsiooni kohaselt:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O$$

Soojendamisel lagunemine tugevneb. Hapnik eraldub seejuures atomaarsel kujul. Seetõttu on lämmastikhape tugev oksüdeerija. Lämmastikhappe oksüdeerivat toimet on võimalik täheldada järgmistel katsetel: lämmastikhape valastab sinist indigot; keevasse lämmastikhappesse heidetud tükike hõõguvat sütt ei kustu, vaid põleb energiliselt vedeliku pinnal; lämmastik- ja väävelhappe segusse tilgutatud tärpentin süttib jne.

Energilise oksüdeerijana reageerib lämmastikhape paljude metallidega ja metalloididega. Olenevalt oksüdeeritavast elemendist ja happe kontsentratsioonist võib ta ise redutseeruda lämmastikdioksüüdiks (NO_2) või lämmastikoksüüdiks (NO) või isegi ammoniaagiks (NH_3).

Arvestades lämmastiku valentsi lämmastikhappes ja tema redutseerimise saadustes:

$$\overset{+5}{HNO_3} \quad \overset{+4}{NO_2} \quad \overset{+2}{NO} \quad \overset{-3}{NH_3}$$

võib lämmastikhappe lämmastiku iooni redutseerimise protsessi, s. o. elektronide liitmist oksüdeeritava elemendi aatomitelt või ioonidelt avaldada võrrandite abil (*e* — elektron):

$\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+4}{N}$; $\uparrow e$; redutseerumine NO_2-ks

$\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+2}{N}$; $\uparrow 3e$; redutseerumine NO-ks

$\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{-3}{N}$; $\uparrow 8e$; redutseerumine NH_3-ks

Näiteks vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega kulgevad järgmised reaktsioonid:

1) lämmastikhape laguneb osaliselt vase juuresolekul. Toimub atomaarse hapniku eraldumine:

$$2HNO_3 = 2NO + H_2O + [3O]$$

2) hapnik oksüdeerib vaske:

$$3Cu + [3O] = [3CuO]$$

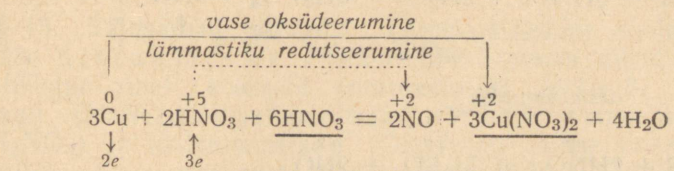
3) vask(II)oksüüd reageerib lämmastikhappega:

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

Võrrandeid liites saame[1]:

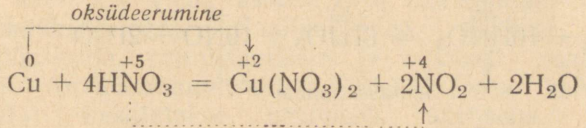
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Selleks et kujutada viimast reaktsiooni redoks-protsessina, tuleb tingimata arvestada, et lämmastikhappe osa on kahesugune: osa lämmastikhappest toimib oksüdeerijana, kuna teine osa ei võta redoks-protsessist osa [reaktsioon vask(II)oksüüdiga]. Seepärast võib vase reaktsiooni lahjendatud lämmastikhappega avaldada järgmiselt:



Redoks-protsessist mitte osavõttev lämmastikhape on alla kriipsutatud.

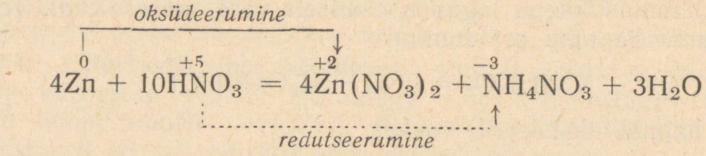
Kontsentreeritud lämmastikhape, reageerides vasega, redutseerub NO_2-ks:



Lahjendatud lämmastikhape, reageerides selliste metallidega nagu näiteks tsink, magneesium jt., redutseerub ammoniaagiks,

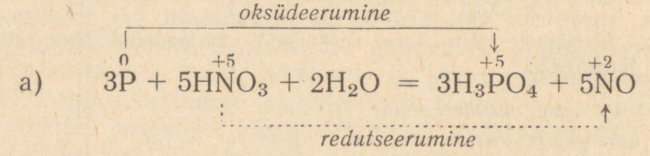
[1] Atomaarne hapnik ja vask(II)oksüüd osutuvad käsitletavas reaktsioonis vaheproduktideks. Nad on paigutatud nurgelistesse sulgudesse. Reaktsiooni vaheprodukte ei märgita summaarses võrrandis.

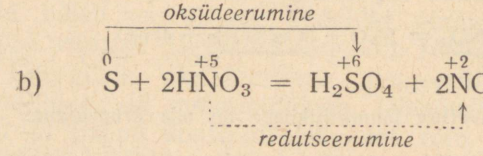
mis happe ülihulgaga annab soola (ammooniumnitraadi) võrrandi kohaselt (näiteks tsingi jaoks):

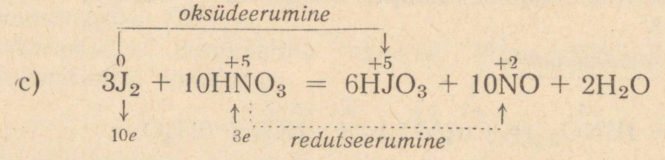


Lämmastikhapet iseloomustav iseärasus seisab selles, et metallidega reageerimisel ei toimu gaasilise vesiniku eraldumist (nagu näiteks väävelhappe reageerimisel tsingiga). See on seletatav lämmastikhappe oksüdeeriva toimega: vesinik, mis võiks eralduda lämmastikhappest selle reageerimisel metalliga, oksüdeeritakse veeks hapniku toimel, mis vabaneb happe osalisel lagunemisel.

Metalloidide oksüdeerimisel lämmastikhappega tekivad vastavad metalloidide happed, näiteks:







Kontsentreeritud lämmastikhappe toimel kattub raud oksüüdikihiga, mis kaitseb teda edasise söövituse eest. Raud muutub, nagu öeldakse, p a s s i i v s e k s. Peale raua muutub lämmastikhappe suhtes passiivseks ka alumiinium. Lahjendatud lämmastikhape lahustab neid metalle, eraldades seejuures lämmastikoksüüde. Passiivsuse nähtust kasutatakse keemilise metallaparatuuri valmistamisel töödeks lämmastikhappega.

Segu, mis koosneb ühest ruumalast lämmastikhappest ja kolmest ruumalast soolhappest, nimetatakse kuningveeks.

Kuningvesi on tugev reaktiiv. Temas lahustuvad paljud ained, mis on lahustumatud nii vees kui ka mitmesugustes hapetes. Kuningvees lahustuvad sellised metallid nagu kuld, plaatina jt.

Kuningvee toime põhineb sellel, et lämmastikhape oksüdeerib soolhappe kloori. Sel puhul tekib vaba atomaarne kloor:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + 2Cl + 2H_2O$$

nitrosüül-kloriid

Atomaarne kloor reageerib metallidega. Nii tekivad kuningvee reageerimisel kullaga, plaatinaga ja teiste seesuguste metallidega nende metallide kloriidid, aga mitte nitraadid, näiteks $AuCl_3$, $PtCl_4$ jt.

Kontsentreeritud lämmastikhappe hoidmiseks kasutati varemalt ainult klaasnõusid. Nüüd hoitakse lämmastikhapet keraamilistes anumates või kroomterasest tsisternides ja reservuaarides. Tänapäeval transporditakse teda alumiiniumist tsisternides.

Tehnikas kasutatakse tihti 95—98%-list lämmastikhapet, mis sisaldab 8—12% väävelhapet. Seda segu nimetatakse „melanžiks". Teda on võimalik hoida ja transportida raudtsisternides.

§ 15. Tähtsamad nitraadid. Lämmastikhappe soolasid nimetatakse nitraatideks. Ühealuselise happena moodustab lämmastikhape ainult keskseid (normaalseid) soolasid. Naatriumnitraati ($NaNO_3$), kaaliumnitraati (KNO_3), ammooniumnitraati (NH_4NO_3) ja kaltsiumnitraati [$Ca(NO_3)_2$] nimetatakse ka salpeetriteks. Suuri naatriumnitraadi lademeid leidub Tšiilis (Ameerikas) (seepärast nimetatakse teda ka tšiili salpeetriks).

Tšiili salpeeter sisaldab 95% $NaNO_3$. Teda kasutatakse väetisena. Ta oli varem väga levinud väetis. Praegu on ta oma tähtsuse kaotanud (teda asendatakse õhulämmastikust toodetud lämmastikuühenditega). Kaalisalpeetrit (KNO_3) kasutatakse musta püssirohu valmistamiseks ja osaliselt kaali-lämmastikväetisena. Ammooniumnitraati (NH_4NO_3) ja kaltsiumnitraati [$Ca(NO_3)_2$] kasutatakse peamiselt väetisena. Hõbenitraati ($AgNO_3$) kasutatakse arstiteaduses söövitusvahendina, fototöötuses (valgustundlikkude paberite ja plaatide valmistamisel), peeglite valmistamisel jne.

Lämmastikhappe soolad lagunevad kuumutamisel. Näiteks laguneb kaaliumnitraat kuumutamisel võrrandi kohaselt:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

Hapniku eraldumist saab tõestada, kui katseklaasis olevale sulanud salpeetrile visata soojendamisel tükk põlevat väävlit: väävel lööb eredalt leegitsema ja põleb salpeetrist eralduva hapniku arvel. Nitraatide omadusel kergesti laguneda ja seejuures hapnikku eraldada põhinebki nende kasutamine püssirohu valmistamisel, pürotehnikas jne.

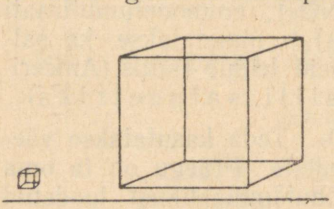
Tavaline jahi- ehk must püssirohi on kaalisalpeetri (KNO_3) (75%), väävli (10%) ja söe (15%) segu. Püssirohu põlemist saab kujutada võrrandiga:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2$$

Must püssirohi on mitme aine plahvatava segu näide. Esinevad ka plahvatavad keemilised ühendid, nagu näiteks nitroglütseriin, mille valem on $C_3H_5(NO_3)_3$. Lõhkeaineteks on samuti suitsuta püssirohi, meliniit jt.

Lõhkeaine saamiseks keemilise ühendina mõjustatakse vastavat orgaanilist ainet nitreeriva seguga, s. o. kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe seguga. Näiteks nitreeriva segu toimel tselluloosisse (puuvill, vatt) saadakse nitrotselluloos ja sellest valmistatakse püroksüliin ja suitsuta püssirohi.

Lõhkeainete mõju plahvatusel on seletatav suure ruumalaga kuumade gaaside silmapilkse tekkimisega. Lõhkeaine plahvatamisel kinnises ruumis (näiteks püssipadrunis) tekib väga suur rõhk, sest moodustunud gaasid ei saa seal vabalt paisuda. Näiteks suitsuta püssirohu puhul on see rõhk umbes 38 000 kg/cm². Plahvatuse momendil tekkinud gaaside mõju sarnaneb mitmesajatonnise vasara löögiga. Sellise löögiga on seletatav ka lõhkeaine hävitav jõud, mis purustab kaljusid, paiskab raskeid mürske kümnete kilomeetrite taha, kisub puid ühes juurtega üles jne.



Joon. 77. Ruumalade kõrvutamine: väike kuup — suitsuta püssirohu ruumala; suur kuup — suitsuta püssirohu plahvatusel tekkinud gaaside ruumala.

§ 16. Lämmastik põllumajanduses. Lämmastik on taimede toitaine. Taimestik omandab seda elementi maapinnast mullavedelikus (mullalahuses) lahustunud lämmastikuühendite näol. Kuid suurim osa lämmastikuühenditest asub maapinnas vees lahustamatute ja taimedele vahetult kättesaamatute orgaani-

liste ainetena (peaasjalikult taimede endi surnud jäätmed). Bakterite toimel lagunevad maapinna surnud orgaanilised ained, andes lõppsaadustena CO_2 ja mineraalsoolasid (orgaaniliste ainete „mineraalistumine"). Maapinna lämmastikuühendid eralduvad esialgu ammoniaagi (NH_3) näol (ammoniseerumisprotsess). Ammoniaak annab mullahapetega ammooniumsoolasid. millisel kujul taimed on teda suutelised omastama. Suurim osa mulla ammoniaagist aga oksüdeerub bakterite toimel esmalt lämmastikushappeks:

$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O$$

ja edasi lämmastikhappeks:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3$$

Mulla lämmastikuühendite muundumist bakterite toimel lämmastikus- ja lämmastikhappeks nimetatakse nitrifitseerumiseks. Baktereid, mis oksüdeerivad ammoniaaki lämmastikushappeks, nimetatakse nitriti- ehk nitroosobakteriteks, lämmastikushapet lämmastikhappeks oksüdeerivaid baktereid aga nitraadi- ehk nitrobakteriteks. Nitrifitseerumisprotsessi tulemusena moodustuv lämmastikhape reageerib mulla sooladega, muutes need vees kergesti lahustuvaiks ja taimede poolt omastatavaiks nitraatideks, näiteks:

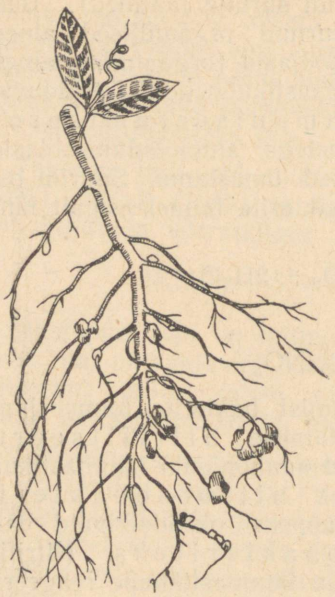
$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Nitrifitseerumise kõrval on veel teisi võimalusi mulla lämmastikuühendite sisalduse tõstmiseks taimedele vahenditult kasutamatu õhulämmastiku arvel. Tähtsamat osa selles suhtes etendavad nn. mügarbakterid, mis asuvad erilistes mügarates (mugulates) liblikõieliste sugukonda kuuluvate taimede (ristiku, herne, viki, oa, lupiini jt.) juurtel (joon. 78).

Need bakterid seovad õhulämmastikku ja muundavad selle keerulisteks orgaanilisteks lämmastikuühenditeks, mida omastavad siis liblikõielised taimed.

Lämmastikuühendeid sisaldavad liblikõieliste taimede jäätmed rikastavad nende mineraalistumisel mulda nitraatidega. Liblikõieliste taimede kultuuridega võib mulda tunduvalt paremaks muuta.

Maapinnas asuvad veel vabalt elutsevad bakterid, mis on võimelised siduma õhulämmastikku. Selle rühma levinumaks bakteriks on lämmastikubakter (ka azotobakteriks nimetatud). Lämmastikubakterite suurte masside väljasuremisel rikastavad



Joon. 78. Mugulbakterid herne juurtel.

nende kehade lämmastikuühendid, mis on tekkinud õhulämmastiku arvel, mulda taimede poolt vahenditult kasutatavate lämmastikuühenditega.

Lämmastikuühendite varu täiendavate bakterite kõrval asuvad maapinnas veel teised, mis lagundavad olemasolevaid lämmastikuühendeid taimedele kasutamatuks vabaks lämmastikuks. Neid baktereid nimetatakse denitrifitseerivaiks ja protsessi ennast denitrifitseerimiseks. Selle protsessi tulemusena võib taimedele vahenditult kättesaadavate lämmastikuühendite üldhulk maapinnas järsku väheneda. Denitrifitseerumise peapõhjuseks osutub mitteküllaldane õhu juurdevool maapinda. Seepärast omab mulla õige harimine ka selles suhtes suurt tähtsust.

§ 17. Mineraalväetised. Koos teiste agrotehniliste võtetega tõstab väetis tunduvalt kõikide taimekultuuride saaki. Kolhooside ja sovhooside kasutada on suur hulk majapidamises saadud väetisi: sõnnik, virts, turbakompost, tuhk ja rida teisi. Otstarbekohasel hoidmisel ja õieti korraldatud kogumisel on võimalik nende väetiste hulka tunduvalt suurendada.

Kuid majapidamises saadud väetiste olemasolu ei vähenda tööstuses toodetud kunstlike mineraalväetiste tähtsust.

Kogemused näitavad, et parimaid tulemusi saadakse just orgaaniliste ja mineraalväetiste ühisel kasutamisel.

Tähtsamateks mineraalväetisteks on lämmastik-, fosfor- ja kaaliväetised. Väetist, mis sisaldab ainult ühte taime toite-elementi, nimetatakse ühekülgseks. Näiteks ammooniumnitraat (NH_4NO_3), mis sisaldab toite-elemendina ainult lämmastikku, kuulub ühekülgsete väetiste hulka. Käesoleval ajal osutatakse erilist tähelepanu väetistele, mis sisaldavad kahte või kolme toite-elementi. Need on nn. mitmekülgsed väetised. Mitmekülgsed väetised jagunevad kahte rühma: sega- ja liitväetisteks. Segaväetisi saadakse valmisväetiste segamisel. Näiteks on võimalik segada salpeetrit (lämmastikväetis) sülviniidiga (kaaliväetis) ja kasutada seda segu. Segaväetised sisaldavad peale taimede toiteainete veel tunduval hulgal lisandeid. Seepärast on liitväetised suure tähtsusega.

Liitväetiste hulka kuuluvad väetised, mis mitut toite-elementi sisaldades on maksimaalse võimaluseni vabastatud kõrvalainetest ja kujutavad enesest puhast vabrikutoodet. Sellist väetist võib tihti väljendada keemilise valemi abil. Lihtväetise näiteks on kaalisalpeeter (KNO_3) — puhas sool, mis sisaldab kahte toite-elementi: lämmastikku ja kaaliumi.

Kaaliväetisi käsitleme edaspidi. Fosforväetised leiavad käsitlemist järgmises peatükis.

Tähtsamad lämmastikväetised:

1. Ammooniumsulfaat [$(NH_4)_2SO_4$] — valge kristalne pulber. Tema tehniline toode sisaldab 20% N.

2. Ammooniumsalpeeter ehk lühendatult amsalpeeter (ammooniumnitraat) (NH_4NO_3). Lämmastikurikas väetis (sisaldab 33% N). Mõjub hästi mitmesugustel muldadel. Tal on aga rida olulisi puudusi: niiske õhu käes niiskub kiiresti, kuivamisel moodustab tugevaid panku („paatub"). Kuivas olekus plahvatusohtlik. Seepärast ei soovitata teda tarvitada puhtal kujul, vaid teda kasutatakse teiste väetise, näiteks ammooniumsulfaat-nitraadi valmistamiseks.

3. Ammooniumsulfaat-nitraat [$(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3$] on vaba ammooniumnitraadi puudustest. Hea väetis, eriti kartulile, suhkrupeedile ja teistele kultuuridele. Sisaldab 26% N.

4. Kaalisalpeeter (kaaliumnitraat) (KNO_3) — väärtuslik lämmastik-kaaliväetis. Ei vasta aga hea kaali-lämmastikväetise nõuetele, mis peab sisaldama lämmastikku ja kaalit (K_2O näol) võrdsetes kogustes või isegi rohkem lämmastikku. Kaalisalpeeter sisaldab aga kaalit ligikaudu kolm korda rohkem kui lämmastikku. Kui teda kasutada, lähtudes mulla lämmastikuvajadusest, siis raisatakse asjatult kaaliumi; kui aga lähtuda mulla kaaliumivajadusest, siis antakse mullale vähe lämmastikku. Seda arvestades kasutatakse kaalisalpeetrit peamiselt kombineerituna teiste väetistega.

5. Norra salpeeter (kaltsiumnitraat) [$Ca(NO_3)_2$] (esmakordselt valmistati Norras õhulämmastikust, millest on tingitud ka ta nimetus). Väärtuslik lämmastikväetis. Sisaldab umbes 13% lämmastikku.

6. Tšiili salpeeter (naatriumnitraat) ($NaNO_3$). Sisaldab 15—16% lämmastikku. NSV Liidus peaaegu mittekasutatav (importkaubana kallis, asendatakse väärtuslikumate kodumaiste väetistega).

7. Ammooniumkloriid (salmiaak) (NH_4Cl) — valge pulber, sisaldab 25% N.

8. Kusiaine [$CO(NH_2)_2$] — väga väärtuslik väetis. Sisaldab 46% N. Kasutatav kõikidele kultuuridele.

9. Kaltsiumtsüaanamiid ($CaCN_2$) — must pulber. Hooletul säilitamisel rikneb kergesti. Sisaldab umbes 20% N.

§ 18. Lämmastikutööstuse tähtsus. Veel hiljuti oli keemiatööstuse arengu näitajaks toodetud ja tarvitatud väävelhappe-hulk. Viimasel ajal aga läks juhtiv osa maailma keemiatööstuses üle lämmastikutoodete tööstusele, esmajärjekorras lämmastikhappetööstusele. Põhjus on selge: lämmastikhape on väärtuslikkude väetiste ja tähtsate lõhkeainete valmistamise lähteaineks. Edasi omab ta suurt tähtsust sünteetiliste värvainete, plastmasside, paljude arstimite, keemiliste ründeainete jne. valmistamisel.

Mõned rahuajal kasutatavad lämmastikutooted omavad samaaegselt ka suurt sõjalist tähtsust. Näiteks pikriinhape [$C_6H_2(NO_2)_3OH$] — villa ja siidi värvaine — on sulatatud olekus lõhkeaine (meliniit).

Lämmastikuühendite vajadus tööstuses määras lämmastikukeemia arengu iseloomu ja suuna. On teostatud ja teostatakse rida teaduslikke uurimistöid õhulämmastiku parimate sidumistingimuste selgitamise alal, otstarbekohase lämmastiku-vesiniku segu saamise meetodi alal, katalüsaatorite valiku alal, ammoniaagi oksüdeerimise tingimuste väljatöötamise alal jne. Teiselt poolt on lämmastikukeemia teoreetilised saavutused ja avastused suurt mõju avaldanud lämmastikutööstuse arengule. Teooria ja praktika vahel valitseb tihe seos, kusjuures juhtivaks, suunavaks aluseks on praktika, tööstus.

Tsaari-Venemaal polnud peaaegu mingit lämmastikutööstust. NSV Liidus areneb ta hiiglasliku tempoga ja on saanud üheks kõige arenenumaks rahvamajanduse haruks. NSV Liidu lämmastikutööstus omab käesoleval ajal ühte esikohtadest maailmas.

§ 19. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamine. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide ehk lühendatult redoks-reaktsioonide hulka kuuluvad, nagu juba varem mainitud, need reaktsioonid, kus toimub elektronide ümberpaigutumist reageerivate ainete aatomite või ioonide vahel; seoses sellega teostub ka reageerivate elementide valentsi muutus. Tuleb vahet teha redoks-reaktsioonide ja tavaliste vahetusreaktsioonide vahel, millede teostumisel ei esine elektronide ümberpaigutumist ja reageerivate elementide valentsi muutust.

Näiteks:

1. Redoks-reaktsioon:

$$\overset{0}{3Cu} + 2\overset{+5}{H}N\overset{+5}{O_3} = 3\overset{+2}{Cu}O + 2\overset{+2}{N}O + H_2O$$

2. Vahetusreaktsioon:

$$\overset{+2}{CuO} + 2\overset{+5}{HNO_3} = \overset{+2}{Cu}(\overset{+5}{NO_3})_2 + H_2O$$

Esimese reaktsiooni puhul toimub vase ja lämmastiku valentsi muutus, mida teises ei täheldata.

Vahetusreaktsioonide võrrandite koostamise meetodid on toodud IX peatüki §-s 14. Siinkohal käsitleme redoks-reaktsioonide võrrandite koostamise viise.

Võrrandite koostamisel tuleb tingimata silmas pidada järgmist:

1. Redoks-reaktsioonides toimub elektronide ümberpaigutumine ainult oksüdeerija ja redutseerija vahel. Siin ei tule ette vabade elektronide äraandmist ega nende juurdevõtmist kõrvalt. Järelikult peab oksüdeerija poolt juurdevõetavate elektronide arv redoks-reaktsioonil olema võrdne redutseerija poolt äraantavate elektronide arvuga.

2. Iga elemendi aatomite või ioonide üldhulk võrrandi paremal poolel peab võrduma samaga võrrandi vasakul poolel [1].

Redoks-reaktsioonide võrrandite koostamise viisidega tutvume järgmiste näidete varal:

I. Fosfori oksüdeerimine lämmastikhappega. Lämmastikhappe toimel oksüdeerub fosfor fosforhappeks (H_3PO_4), kuna lämmastikhape redutseerub lämmastikoksüüdiks (NO).

Ülesande lahendame mitme tehtega.

1. Koostame võrrandi skemaatiliselt:

$$P + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO \qquad (1)$$

2. Leiame, mitu elektroni annab ära oksüdeeruva elemendi aatom või ioon. Selles reaktsioonis oksüdeerub elektriliselt neutraalne fosfori aatom $\overset{0}{P}$ positiivselt 5-valentseks iooniks (H_3PO_4-s). Iga aatom $\overset{0}{P}$, oksüdeerudes iooniks $\overset{+5}{P}$, annab ära 5 elektroni. Tähistame seda fosfori keemilisest sümbolist eemale suunduva noolega:

fosfori oksüdeerumine

$$\overset{0}{P} + HNO_3 \rightarrow \overset{+5}{H_3PO_4} + NO \qquad (2)$$

$\downarrow$

$5e$

[1] Nagu teada, on see iga keemilise võrrandi algtingimuseks.

3. Leiame, mitu elektroni liidab redutseeruva elemendi aatom või ioon. Selles reaktsioonis redutseerub lämmastiku ioon N^{+} iooniks N^{+2}. Iga positiivselt viievalentne lämmastiku ioon, redutseerudes positiivselt kahevalentseks iooniks, liidab 3 elektroni. Seda tähistame lämmastiku sümboli poole suunatud noolega:

$$\overset{+5}{P} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow H_3PO_4 + \overset{+2}{N}O \qquad (3)$$

$3e$ *lämmastiku redutseerumine*

4. Kõrvutame oksüdeeruva elemendi ioonide poolt äraantud elektronide arvu redutseeruva elemendi ioonidega liituvate elektronide arvuga.

Fosfori aatomite poolt äraantud elektronid liituvad lämmastiku aatomitega. Ühelt elemendilt teisele üleläinud elektronide üldarv võrdub ühelt fosfori aatomilt äraantud elektronide arvu (5) ja ühe lämmastikuaatomi poolt liidetud elektronide (3) vähima ühiskordsega, s. o. ta võrdub 15-ga. Kolm fosfori aatomit annab ära 15 elektroni. Fosfori sümboli ette kirjutame teguri 3 (3P). Need 15 elektroni liituvad viie lämmastiku-iooniga. Lämmastikhappe valemi ette kirjutame teguri 5 ($5HNO_3$). Nii leitakse oksüdeerija ja redutseerija tegurid:

$$3P + 5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO \qquad (4)$$

$5e$ $3e$

Need tegurid kantakse kohe pikkade noolte abil võrrandi paremale poolele redoks-saaduste juurde:

$$3P + 5HNO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO \qquad (4a)$$

5. Ülejäänud tegurid leiame üksikute elementide aatomite arvu liitmisel nii võrrandi paremal kui ka vasakul poolel.

Viimase tehte juures selgub, et võrrandi vasakul poolel tekib vesiniku ja hapniku aatomite puudujääk. Sel puhul täiendatakse võrrandit teatud arvu veemolekulidega. See on ka õige, sest redoks-reaktsioonid kulgevad vesilahuses ja tihti võtab vesi samuti reaktsioonist osa. Käesoleval juhul puudub võrrandi vasakul poolel kaks molekuli vett. Neid võrrandisse paigutades saame fosfori oksüdeerumise reaktsiooni võrrandi lõppkujuna:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO \qquad (5)$$

Koostatavat võrrandit ei tarvitse mitu korda ümber kirjutada. Kirjutades teda üks kord ning teostades kõik tehted ühe ja sama võrrandiga, leitakse tema lõppkuju. Võrrand saab järgmise kuju:

fosfori oksüdeerumine

$$\overset{0}{3P} + 5\overset{+5}{HNO_3} + 2H_2O = \overset{+5}{3H_3PO_4} + \overset{+2}{5NO}$$

$5e$ $3e$ *lämmastiku redutseerumine*

Järelikult redoks-reaktsiooni võrrandi koostamiseks tuleb:

1. Koostada reaktsiooni skeem, kirjutades välja nii reageerivate ainete kui ka reaktsiooni lõppsaaduste keemilised valemid.

2. Kõrvutades üksikute reageerivate elementide valentse nii reaktsiooni skeemi paremal kui ka vasakul poolel, selgub oksüdeeruv ja redutseeruv element (on soovitav neid elemente ühendada vastavate pealkirjadega varustatud nooltega, nagu nähtub toodud näidistes).

3. Arvutada elektronide arv, mida kaotab redutseerija üks molekul ja võtab juurde oksüdeerija üks molekul [1]. Need arvud tuleb märkida vastavalt suunatud noolte juurde.

4. Lähtudes noolte juurde märgitud arvude vähimast ühiskordsest, kirjutada tegurid oksüdeerija ja redutseerija ette. Kanda need tegurid pikka noolt mööda võrrandi paremale poolele reaktsiooni lõppsaaduste valemite ette.

5. Ülejäänud ainete valemite tegurid leitakse, nagu tavaliselt, üksikute elementide aatomite või tervete radikaalide liitmisel nii võrrandi vasakul kui ka paremal poolel.

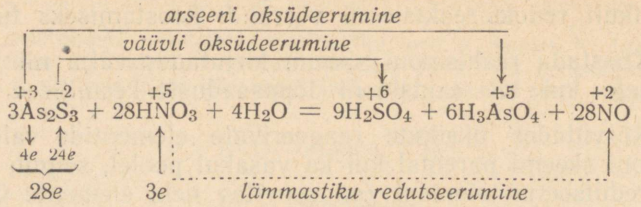
5. punkti täitmisel võib selguda vajadus täiendada võrrandit mõne veemolekuliga (näidis I ja allpool II) või parandada elektronide liitmisel valitud tegureid (mis võib juhtuda, kui antud aine võtab samaaegselt osa nii redoks-reaktsioonist kui ka vahetusreaktsioonist ühe redoks-reaktsiooni saadusega — näidis III).

Toodud näidistest ja juhistest selgub, et redoks-reaktsiooni võrrandite koostamise viisi iseloomustav iseärasus seisab selles, et erivõtte abil tuleb valida tegurid oksüdeerija ja redutseerija juures (üleminevate elektronide arvu liitmise teel). See võte on liigne vahetusreaktsiooni võrrandite koostamisel, sest see reaktsioon toimub elektronide ümberpaigutumiseta. Ülejäänud osas on mõlemat tüüpi reaktsioonivõrrandite koostamine ühesugune.

II. Arseensulfiidi oksüdeerimine lämmastikhappega. Arseensulfiidi (As_2S_3) oksüdeerimisel lämmastikhappega oksüdeerub arseen arseenhappeks (H_3AsO_4), väävel — väävelhappeks, lämmastikhape (HNO_3) aga lämmastikoksüüdiks (NO). Selle reaktsiooni võrrand on:

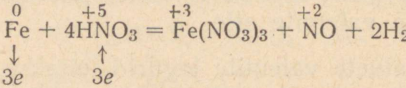
---

[1] Tingimata meeles pidada, et oksüdeeritavat iooni sisaldav aine on redutseerija ja redutseeritavat iooni sisaldav aine on oksüdeerija. Näidises oli fosfor redutseerija ja lämmastikhape — oksüdeerija.



Kaks arseeni iooni, oksüdeerudes As^{+3}-st kuni As^{+5}-ni, kaotavad 4 elektroni (igaüks 2). Kolm iooni väävlit, oksüdeerudes S^{-2}-st kuni S^{+6}-ni, kaotavad 24 elektroni (igaüks 8); seega kaotab molekul As_2S_3 4 + 24 = 28 elektroni. Vesiniku ja hapniku aatomite arvu liitmisel võrrandi mõlemal poolel selgub, et võrrandi vasakut poolt tuleb täiendada nelja veemolekuliga.

III. Raua oksüdeerimine lämmastikhappega. Selle reaktsiooni lõppsaadusteks on raud(III)nitraat, lämmastikoksüüd ja vesi. Reaktsiooni võrrand:



Selles reaktsioonis võtab lämmastikhape üheaegselt osa oksüdeerumisprotsessist ja vahetusreaktsioonist. Tegur 4 lämmastikhappe ees leitakse võrrandi paremal ja vasakul poolel olevate lämmastikuaatomite arvu võrdlemise teel.

§ 20. Tähtsamad oksüdeerijad. Praegu tuntakse palju aineid, milledel on oksüdeeriv või redutseeriv toime.

Tähtsamad oksüdeerijad on:

1. Mõningad metalloidid, eriti fluor, hapnik, kloor, broom, väävel.

2. Vesinikperoksüüd (H_2O_2) ja selle soolad — peroksüüdid: Na_2O_2, K_2O_2, CaO_2, BaO_2 jt.

3. Mõned oksüüdid, mis kergesti lagunevad hapniku eraldamisega, näiteks: CrO_3 ($2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$), Mn_2O_7 ($Mn_2O_7 = 2MnO + 5O$) jt.

4. Mõningad happed, näiteks: lämmastikhape ($2HNO_3 = H_2O + 2NO + 3O$), väävelhape ($H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$), ülikloorhape ($HClO_4$) jt.

5. Mõningad soolad, näiteks: kaaliumpermanganaat — $KMnO_4$ ($2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O$), kaaliumdikromaat — $K_2Cr_2O_7$ ($K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + 3O$), kaaliumkloraat — $KClO_3$ ($KClO_3 = KCl + 3O$), hüpokloriidid, näiteks: NaClO ($NaClO = NaCl + O$) jt. Sulgudes on toodud oksüdeerija lagunemise reaktsioon ühes atomaarse (oksüdeeruva) hapniku eraldamisega.

Kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$) ja kaaliumdikromaat ($K_2Cr_2O_7$) oksüdeerivad energiliselt happelises keskkonnas. Neid ühendeid kasutatakse koos väävelhappega. See on seletatav sellega, et nimetatud soolade reageerimisel väävelhappega tekivad ebapüsivad happed, mis kergesti lagunevad atomaarse hapniku eraldamisega:

$$\left.\begin{aligned} 2KMnO_4 + H_2SO_4 &= 2HMnO_4 + K_2SO_4 \\ 2HMnO_4 &= H_2O + 2MnO + 5O \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 &= H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 \\ H_2Cr_2O_7 &= H_2O + Cr_2O_3 + 3O \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Ebapüsiv permangaanhape eraldab lagunemisel iga kahe molekuli happe kohta 5 aatomit atomaarset hapnikku. Vähepüsiv dikroomhape eraldab lagunedes 3 aatomit atomaarset hapnikku [1]. Iga oksüdeerija sisaldab aatomi või iooni, mis seob endaga kergesti elektrone ja seega mõjub oksüdeerivalt. Seda kujutatakse näitlikult allpool toodud näidetes, kus redoks-reaktsioon on väljendatud ioonilisel kujul.

I. Raua oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga happelises keskkonnas. Reaktsiooni molekulaarne võrrand [raud(II)sulfaadi jaoks]:

$$10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + 8H_2SO_4 = 5\overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

või ioonilisel kujul (peale tegurite taandamist kahega):

$$5Fe^{\cdot\cdot} + \overset{+7}{Mn}O_4^{\prime} + 8H^{\cdot} = 5Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

$$\downarrow 1e \qquad \uparrow 5e$$

Viimasest võrrandist selgub, et igaüks viiest positiivselt kahevalentsest raua ioonist annab ära ühe elektroni. Sealjuures oksüdeerub raud positiivselt kolmevalentseks. Need 5 elektroni seob endaga anioonis $MnO_4^{\prime}$ (permanganaat-ioon) olev positiivselt seitsmevalentne mangaani ioon. Sel puhul redutseerub mangaan positiivselt kahevalentseks katiooniks $Mn^{\cdot\cdot}$. Vaadeldud reaktsioonis osutub järelikult oksüdeerivaks iooniks kõrgeima valentsiga mangaani ioon $\overset{+7}{Mn}$. Vesiniku iooni H valents ei muutu — ta ei võta redoks-protsessist osa.

[1] Kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) ja väävelhappe segu (nn. „kroomsegu") on tugeva oksüdeeriva toimega. Kasutatakse laboratooriumides klaasnõude, mõõteriistade (bürettide, pipettide, mõõtkolbide, püknomeetrite jt.) pesemiseks juhtudel, kui töö nõuab erilist puhtust.

II. Joodi oksüdeerimine kaaliumdikromaadiga. Kaaliumdikromaat oksüdeerib jodiid-iooni J′ happelises keskkonnas võrrandi kohaselt:

$$6HJ + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

ehk ioonilisel kujul (vesiniku ioonid HJ-st ja H_2SO_4-st on liidetud):

$$\underset{\substack{\downarrow \\ 1e}}{6J'} + \overset{+6}{\underset{\substack{\uparrow \\ 6e}}{Cr_2O_7''}} + 14H^{\cdot} = 3J_2 + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O$$

Igaüks kuuest J′-ioonist annab ära ühe elektroni. Tekib vaba jood J_2. Eraldunud 6 elektroni seob endaga oksüdeeruv kroomi ioon. Positiivselt kahevalentne kroomi ioon (dikromaat-ioonis Cr_2O_7'') muutub positiivselt kolmevalentseks katiooniks $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$.

III. Teisi näiteid.

a) Oksüdeerimine niiske klooriga[1]:

väävli oksüdeerumine

$$\overset{+4}{\underset{\substack{\downarrow \\ 2e}}{H_2SO_3}} + \overset{0}{\underset{\substack{\uparrow \\ 2e}}{Cl_2}} + H_2O = \overset{+6}{H_2SO_4} + \overset{-1}{2HCl}$$

kloori redutseerumine

b) Oksüdeerimine kontsentreeritud väävelhappega:

joodi oksüdeerumine

$$\overset{-1}{\underset{\substack{\downarrow \\ 1e}}{2HJ}} + \overset{+6}{\underset{\substack{\uparrow \\ 2e}}{H_2SO_4}} = \overset{0}{J_2} + \overset{+4}{SO_2} + 2H_2O$$

väävli redutseerumine

c) Oksüdeerimine vesinikperoksüüdiga:

väävli oksüdeerumine

$$\overset{-2}{\underset{\substack{\downarrow \\ 8e}}{PbS}} + \underset{\substack{\uparrow \\ 2e}}{4H_2O_2} = \overset{+6}{PbSO_4} + 4H_2O$$

Oksüdeeritava väävli-iooni $\overset{-2}{S}$ äraantavad kaheksa elektroni seob molekuli H_2O_2 hapnik. Iga vesinikperoksüüdi kui oksüdeerija molekul seob endaga kaks elektroni. Sealjuures puruneb peroksüüde iseloomustav peroksüüdne ahel (lk. 175), mittepolaarne side hapniku aatomite vahel H_2O_2 molekulis muutub H_2O molekulis polaarseks ja $PbSO_4$ molekulis iooniliseks.

Vesinikperoksüüdiga (ja üldse peroksüüdidega) oksüdeerimist võib kujutada kahes järgus kulgevana:

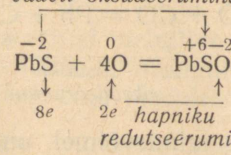
---

[1] Täiesti kuiv kloor ei avalda oksüdeerivat toimet.

1. Vesinikperoksüüdi molekuli oksüdeeriv lagunemine (elektronide sisemise ümberrühmitumise arvel):

$$H_2O_2 = H_2O + O \qquad (a)$$

2. Seatinasulfiidi oksüdeerimine atomaarse hapniku aatomite poolt:



(b)

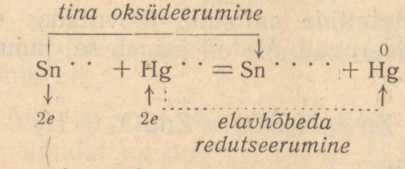
Reaktsioonide (a) ja (b) liitmine annab ülaltoodud võrrandi (1).

Tuleb märkida, et mõnede metallide positiivselt laetud ioonid võivad redutseeruda elektriliselt neutraalseteks aatomiteks teistelt elementidelt saadud elektronide arvel, osutudes viimaste suhtes oksüdeerijateks. Selliste hulka kuuluvad katioonid $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$ jt.

Näiteks:

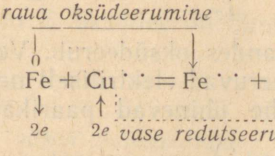
1. $\overset{+2}{Sn}Cl_2 + \overset{+2}{Hg}Cl_2 = \overset{+4}{Sn}Cl_4 + \overset{0}{Hg}$

ehk ioonilisel kujul:



2. $\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}SO_4 = \overset{+2}{Fe}SO_4 + \overset{0}{Cu}$

ehk ioonilisel kujul:



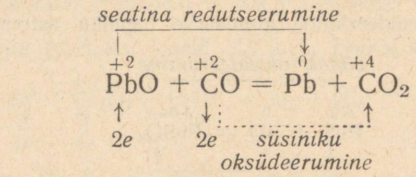
Reaktsioonis (1) on oksüdeerijaks ioon $Hg^{\cdot\cdot}$, mis redutseerub ise seejuures metalliliseks elavhõbedaks. Reaktsioonis (2) on oksüdeerijaks ioon $Cu^{\cdot\cdot}$, mis redutseerub ise sel puhul metalliliseks vaseks.

§ 21. Tähtsamad redutseerijad. Siia kuuluvad:

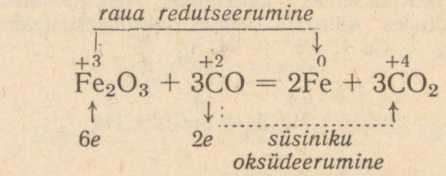
1. Vesinik. Vesiniku redutseerivat omadust käsitleti lk. 144.

2. Süsinik. Lk. 147 on märgitud, et süsinik osutub kõrgel temperatuuril tugevaks redutseerijaks, mida kasutatakse paljude metallide ja mõnede metalloidide tootmisel.

3. Süsinikoksüüd. Süsinikoksüüd redutseerib kõrgel temperatuuril mõningaid oksüüde metalliks, näiteks:



Süsinikoksüüdi redutseerimisvõimel on suur tähtsus kõrgahjuprotsessis rauamaakidest malmi saamisel. Näiteks kulgeb raud-(III)oksüüdi redutseerimise reaktsioon järgmiselt:



4. Metallid. Metallide aatomid, loovutades elektrone teistele elementidele, oksüdeeruvad. Metall esineb sel puhul redutseerijana. Näiteks:

$$\overset{0}{Zn} + \overset{+1}{H_2}SO_4 = \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{0}{H_2}$$

ehk ioonilisel kujul:

$$\overset{0}{Zn} + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + \overset{0}{H_2}$$

2e 1e

Tsink elektrone ära andes oksüdeerub. Vesiniku ioonid, võttes elektrone juurde, redutseeruvad elektriliselt neutraalseteks vesiniku aatomiteks, mis otsekohe ühinevad paarikaupa gaasilisteks H_2 molekulideks.

Mida kergemini metallide aatomid elektrone ära annavad, seda tugevamini avaldub metalli redutseerimisvõime, seda kergemini ta oksüdeerub. Järjestades metalle nende redutseerimisvõime kahanemise järgi, saadakse järgmine rida:

Metalli redutseerimisvõime kahanemine

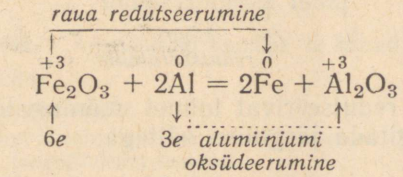
K Na Ca Mg Al Zn Fe Cu Hg Ag Pt Au

Metalli oksüdeeritavuse alanemine

Rea võrdlemisel lk. 148 toodud metallide oksüdeeritavuse reaga selgub nende samasus. See seletub sellega, et nii metalli redutseerimisvõime kui ka tema oksüdeeritavus avalduvad ühes ja samas protsessis, mille aluseks on valentselektronide ja metallide aatomite vahelise sideme tugevuse aste.

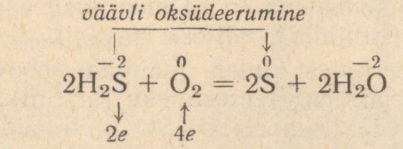
Energilisemad redutseerijad metallide hulgas on kaalium, naatrium, kaltsium, magneesium, alumiinium jt., s. t. metallid, mis asuvad rea vasakul poolel. Nad oksüdeeruvad kergemini.

Temperatuuri tõusuga suureneb metallide redutseerimisvõime. Näiteks redutseerib alumiinium kõrgel temperatuuril raudoksüüdidest raua järgmise võrrandi kohaselt:



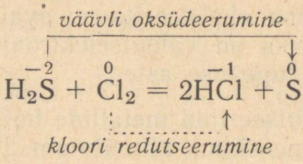
Seda reaktsiooni kasutatakse mõningate metallide saamiseks nende hapnikühenditest.

5. Väävelvesinik (H_2S). Väävelvesinik on tugev redutseerija. Tema redutseeriv omadus on tingitud sellest, et temas esinev negatiivselt kahevalentne väävli ioon $\overset{-2}{S}$ annab kergesti oma elektrone ära, muutudes seejuures elektriliselt neutraalseks väävli aatomiks $\overset{-2}{S} \rightarrow \overset{0}{S}$. Näiteks ioon $\overset{-2}{S}$ oksüdeerub õhuhapniku toimel järgmise võrrandi kohaselt:

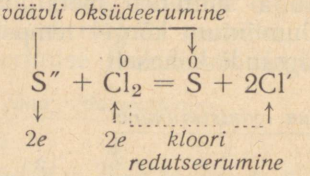


See protsess on suure tähtsusega. Looduses tekib orgaaniliste ainete lagunemisel (mädanemisel) väävelvesinik. Õhus ei kogune aga teda kunagi tunduvates hulkades, kuna õhuhapnik oksüdeerib teda kiirelt võrrandi (1) kohaselt.

Halogeenid oksüdeerivad veel kergemini väävelvesinikus leiduva väävli, näiteks kloor:



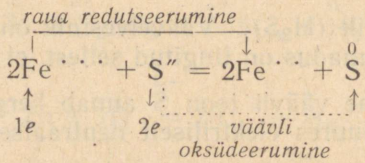
ehk iioonilisel kujul:



Väävelvesiniku redutseerivat toimet mõningate metallide katioonidesse võib selgitada järgmise näitega:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S + H_2SO_4$$

ehk iioonilisel kujul:



Reaktsiooni iooniline võrrand näitab, et sulfiid-ioon S'' osutub redutseerijaks (redutseerib positiivselt kolmevalentse raua-iooni $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ positiivselt kahevalentseks iooniks $Fe^{\cdot\cdot}$).

Redutseerivate omadustega on ka mõningad väävelvesinikhappe lahustuvad soolad (sulfiidid), näiteks Na_2S jt.

Teistest redutseerijatest tuleb mainida joodvesinikku (HJ), ammoniaaki (NH_3), arseen(III)vesinikku (arsiini) (AsH_3), vääveldioksüüdi (SO_2), väävlishapet (H_2SO_3), tinadikloriidi ($SnCl_2$), fosforishapet (H_3PO_3) jt. Mõned nimetatuist osutuvad tugevateks redutseerijateks. Näiteks arsiin redutseerib vahetult hõbenitraadist hõbeda:

$$6\overset{+1}{Ag}NO_3 + \overset{-3}{As}H_3 + 3H_2O = \overset{0}{6Ag} + H_3\overset{+3}{As}O_3 + 6HNO_3$$

Tuleb märkida, et mõningad ained toimivad ühtedes tingimustes oksüdeerijatena, teistes aga redutseerijatena. Selliste ainete hulka kuulub näiteks lämmastikushape (HNO_2). Nii redutseerib ta broomi broomvees ja oksüdeerub ise seejuures lämmastikhappeks:

$$\overset{+3}{H}\overset{}{N}\overset{}{O}_2 + \overset{0}{Br}_2 + H_2O = \overset{-1}{H}\overset{}{Br} + \overset{+5}{H}\overset{}{N}O_3$$

Ta oksüdeerib aga ka tinadikloriidi tinatetrakloriidiks:

$$\overset{+2}{Sn}Cl_2 + 2\overset{+3}{H}NO_2 + 2HCl = \overset{+4}{Sn}Cl_4 + 2\overset{+2}{N}O + 2H_2O$$

Lõpuks tuleb märkida, et kõige tugevamaks oksüdeerijaks ja redutseerijaks on elektrivool, millele oli juhitud tähelepanu lk. 217.

Laboratoorsed tööd.

27. töö. Ammoniaagi saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Salmiaak, kustutatud lubi, vatt, punane lakmuspaber ja HCl, NH_4OH, NH_4Cl, NH_4NO_3, NaOH ja fenoolftaleiini lahused.

b) Nõud ja seadised:

Statiiv klambriga, põleti, portselanuhmer ja -kauss, kolmjalg võrguga, katseklaasid ühes alusega, klaaspulgake, lai keeduklaas, seadis ammoniaagi saamiseks (joon. 79).

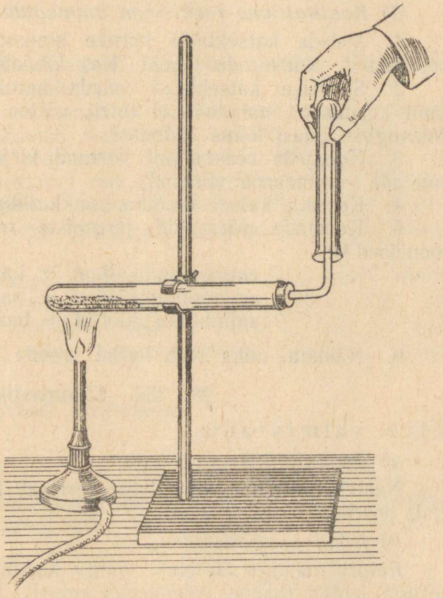
Töö teostamise kord:

a) Ammoniaagi saamine ja tema lahustamine vees.

1. Võtta salmiaaki ja kustutatud lupja, kumbagi üks teelusikatäis. Nuusutada eraldi iga pulbrit ja üles märkida nende lõhn (lõhnab, ei lõhna).

2. Asetada mõlemad pulbrid uhmrisse ja segada neid uhmrinuiaga. Nuusutada ainete segu (ettevaatust!). Mis toimus? Koostada võrrand ammoniaagi tekkimise kohta (kahes järgus ja tuletada summaarne võrrand).

3. Uhmris valmistatud segu asetada seadise katseklaasi, sulgeda korgiga, mida läbib gaasi ärajuhte toru. Kinnitada katse-



Joon. 79. Seadis ammoniaagi saamiseks.

klaas peaaegu horisontaalselt statiivi külge (korgiga ots olgu natuke madalamal katseklaasi kinnisest otsast. Miks?). Kõrvale asetada veega täidetud keeduklaas.

4. Gaasi ärajuhte toru otsa asetada puhas kuiv katseklaas. Segu nõrgalt soojendada. Niipea kui katseklaasi kohal on tunda ammoniaagi lõhna (millele see osutab?), võetakse katseklaas gaasi ärajuhte torult maha, suletakse tema avaus sõrmega ja pistetakse ta vette. Katseklaasi ava vabastatakse vees. Mis toimub? Kas ammoniaak lahustub vees hästi? Katset korrata 2—3 korda. Missugune aine tekkis katseklaasis? Koostada reaktsiooni võrrand.

b) Ammooniumhüdroksüüdi aluselised omadused.

1. Katseklaasis saadud ammoniaagilahust proovitakse fenoolftaleiiniga. Mis toimub? Missugusele ammooniumhüdroksüüdi omadusele see viitab?

2. Valada portselankaussi natuke soolhapet ja vähehaaval lisada ammooniumhüdroksüüdi lahust, kuni tilgast juurdelisatud NH_4OH-st algab punase lakmuspaberi märgatav sinistumine (lakmuspaberit ei tohi asetada kaussi, proov tuleb võtta kausist klaaspulgaga). Mis toimus? Koostada reaktsiooni võrrand ja nimetada tekkinud aine.

3. Saadud soolalahus ettevaatlikult kuivaks aurutada (portselankaussi mitte kuumutada!). Saadakse kuiv jääk. Nimetada see ja näidata, mis klassi see aine kuulub.

c) Ammooniumsoolade lendumine.

1. Kuiva puhtasse katseklaasi asetada natuke salmiaaki (NH_4Cl) ja kuumutada. Mis toimub? Kuidas nimetatakse tahke aine otsest üleminekut gaasiliseks ja tagasi gaasilisest olekust tahkeks aineks, vältides vedelat olekut?

d) Kvalitatiivne reaktsioon ammooniumi katiooni tõestamiseks.

1. Valada katseklaasi natuke ammooniumsulfaadi [$(NH_4)_2SO_4$] laboratoorset lahust. Nuusutada lahust. Kas lõhnab?

2. Samasse katseklaasi valada natuke naatriumhüdroksüüdi ja soojendada kuni keemiseni, vahetevahel tulelt võttes nuusutada katseklaasist tulevat auru. Missuguse gaasi lõhna tunnete?

3. Koostada reaktsiooni võrrand kirjeldatud katse kohta (kahes järgus ja tuletada summaarne võrrand).

4. Korrata katset ammooniumkloriidiga (NH_4Cl). Koostada võrrand.

5. Koostada võrrandid järgmiste reaktsioonide kohta (molekulaarsed ja ioonilised[1]):

ammooniumsulfaat + kaaliumhüdroksüüd = ?
ammooniumfosfaat + naatriumhüdroksüüd = ?
ammooniumkloriid + baariumhüdroksüüd = ?

6. Näidata, miks võib leelist lugeda ammooniumrühma reaktiiviks.

28. töö. Lämmastikhappe saamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Naatriumnitraat, väävelhape (erikaal 1,84), indigolahus, riidetükid, vaselaastud, peerud.

b) Nõud ja seadised:

Retort mahuga 50 cm^3, statiiv klambriga, suur keeduklaas või kauss, pika toruga lehter (happe valamiseks retorti, kui viimane on tuubuseta), portselan-

[1] Iooniliste võrrandite koostamisel võtta arvesse lk. 234 toodud näidis.

uhmer, klaaspulgake, katseklaasid ühes alusega, kaalud, mõõtsilinder, suur katseklaas.

Töö teostamise kord:

a) Lämmastikhappe saamine.

1. Koostada võrrand väävelhappe ja naatriumnitraadi vahel toimuva reaktsiooni kohta, mille juures tekivad naatriumvesiniksulfaat ja lämmastikhape.
2. Võrrandi põhjal arvutada, mitu grammi väävelhapet (võttes teda 100%) tuleb võtta 15 g salpeetri kohta. Leida selle happe ruumala, lähtudes tema erikaalust (1,84).
3. Kaaluda 15 g salpeetrit ja see uhmris peenestada. Puistata pulber retorti. Mõõtsilindriga mõõta vajalik hulk väävelhapet ja valada retorti.
4. Kinnitada retort statiivile. Retordi ärajuhtetoru asetada nii sügavale kui võimalik suurde katseklaasi. Katseklaasi alla asetada keeduklaas (või kauss) külma veega nii, et võimalikult suurem osa katseklaasist asuks vees.
5. Hoides põletit käes, retorti ettevaatlikult soojendada. Algab lämmastikhappe destilleerumine, kusjuures retort täitub kollakaspruunide lämmastikoksüüdidega.
6. Kui katseklaasi on kogunenud mõni kuupsentimeeter lämmastikhapet, lõpetada soojendamine ja seadis lahti monteerida. Retort peale jahtumist kraani all kohe puhtaks pesta.

Märkus. Lämmastikhappega töötamisel olla ettevaatlik; hoiduda, et ta ei satuks kätele, näole või riietele. Lämmastikhape põhjustab raskeid ja pikaldaselt paranevaid põletushaavu ning söövitab tugevasti riideid, jalatseid jne.

b) Katsed lämmastikhappega[1].

1. Riidetükikesele tilgutatakse klaaspulgaga üks tilk saadud lämmastikhapet. Missugust toimet avaldab lämmastikhape?
2. Katseklaasi asetada mõned vaselaastud ja nendele ettevaatlikult valada natuke lämmastikhapet. Eralduvad pruunid lämmastikoksüüdid. Koostada võrrand vase ja lämmastikhappe vahelise reaktsiooni kohta, mille tulemusena tekivad: a) vask(II)nitraat ja lämmastikdioksüüd ning b) vask(II)nitraat ja lämmastikoksüüd (mõlemad reaktsioonid kulgevad vase reageerimisel lämmastikhappega).
3. Nõrgale indigolahusele lisada mõni tilk saadud lämmastikhapet ja loksutada. Mis toimub?
4. Katseklaas saadud lämmastikhappe jäägiga kinnitada vertikaalselt statiivile. Katseklaasi nõrgalt soojendades pista temasse hõõguv peerg, peeru ots lähendada happe pinnani. Mida võib täheldada? Kuidas seletada seda nähtust?
5. Lähtudes teostatud katsetest, anda lämmastikhappe keemiline iseloomustus.

29. töö. Nitraadi tõestamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Rauavitrioli küllastunud lahus, kontsentreeritud väävelhape, HNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3 lahused ja nitraatidest vaba NaCl lahus.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid ühes alusega.

---

[1] Katsed 2 ja 4 teostada tõmbekapis.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaasi valada umbes 1 cm^3 rauavitrioli küllastunud lahust, juurde lisada 5—6 tilka lahjendatud (tavalist laboratoorset) lämmastikhapet ja loksutada. Seejärel võtta katseklaas vasakusse kätte, kallutada ja katseklaasi seina mööda ettevaatlikult valada veidi kontsentreeritud väävelhapet, et ta moodustaks eri kihi katseklaasi põhjas. Mõlemate kihtide kokkupuutumise kohas tekib pruun rõngas [1]. Pruuni rõnga ilmumine on uuritavas vedelikus NO_3'-iooni olemasolu tunnuseks. Võrdluseks teostada sama katse NaCl lahusega.

2. Eelmises punktis kirjeldatud meetodi abil tõestada nitraat-ioonide (NO_3) olemasolu $NaNO_3$, KNO_3 ja $Ca(NO_3)_2$ lahustes.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid ioone moodustab lämmastik? Tuua nende ioonide elektronskeemid.

2. Kas lämmastik ühineb kergesti vesinikuga? Kas ammoniaak on püsiv ühend?

3. Missugused tegurid tuleb rakendada suurte ammoniaagisaagiste saamiseks lämmastikust ja vesinikust?

4. Lühidalt kirjeldada ammoniaagi sünteesi protsessi.

5. Koostada võrrand ammoniaagi reaktsioonile fosforhappega (H_3PO_4) (kui tekib hüdrofosfaat).

6. Kuidas toodetakse lämmastikhapet tööstuses?

7. Kuidas veenduda lämmastikhappe oksüdeerivates omadustes?

8. Mis on kuningvesi?

9. Nimetada tähtsamad lämmastikväetised. Mis tähendab ühekülgne ja mitmekülgne väetis?

10. Mitu kg ammooniumsulfaati (sisaldab 95% puhast soola) võib saada 200 kg ammoniaagist?

11. Hektarile tuleb anda 45 kg lämmastikku. Mitu kg ammooniumsulfaati (puhtusega 90%) või ammoonsalpeetrit (lugedes teda puhtaks soolaks) tuleb selleks võtta?

12. Millel põhineb lõhkeainete toime?

13. Missugust ainet nimetatakse oksüdeerijaks ja missugust redutseerijaks?

14. Koostada järgmised redoks-reaktsiooni võrrandid:

a) $S + HNO_3 = ?$
b) $P + HNO_3 = ?$
c) $As_2S_3 + HNO_3 = H_3AsO_4 + \ldots$
d) $Cu + HNO_3 = ?$
e) $S + H_2SO_4 = ?$ $C + H_2SO_4 = ?$
f) $KJ + KMnO_4 + H_2SO_4 = J_2 + \ldots$
g) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + \ldots$
h) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl + \ldots$

[1] Tekib NO, mis annab $FeSO_4$-ga ebapüsiva pruuni värvusega kompleksühendi $FeSO_4 \cdot NO$ ehk $[Fe(NO)]SO_4$.

Kõikides võrrandites näidata oksüdeerijad ja redutseerijad ning ära märkida üleminevad elektronid.

15. Nimetada reaktsioon ammooniumi iooni tõestamiseks. Tuua näide. Koostada võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

16. Koostada järgmiste reaktsioonide võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul:

ammooniumhüdroksüüd + lämmastikhape = ?
ammooniumhüdroksüüd + väävelhape = ? (kaks võrrandit)
ammooniumsulfaat + naatriumhüdroksüüd = ?

XVI peatükk.

Fosfor ja teised lämmastikurühma elemendid.

Fosfor ja tema ühendid.

§ 1. Fosfori leidumine looduses. Looduses ei leidu vaba fosforit, sest ta on keemiliselt väga aktiivne element. Ühendite näol on ta väga levinud (moodustab ligi 0,1% maakera koore kaalust). Looduslikest fosforiühenditest omab suurimat tähtsust kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$] mineraalide apatiidi ja fosforiidi pea-koosteosana. Fosforiitide ja apatiitide kaltsiumfosfaadi sisaldus on ebaühtlane. Kõige rohkem sisaldavad kaltsiumfosfaati apatiidid.

Fosfaatide tagavarade suhtes on NSV Liit rikkaim maa maailmas. 1925. a. Hibiinides (Kirovski linn) avastatud apatiidilademed on võimsamad ja omadustelt parimad maailmas. Fosforiitide leiukohad asuvad laialipillatult üle terve NSV Liidu. Võiks mainida Vjatka-Kama lademeid, kõige rikkalikumat leiukohta Lõuna-Kasahstani oblastis (Kara-Tau mäeseljandik), Džambuli, Kirovi, Moskva, Orjoli, Kurski ja teistes oblastites, Eesti NSV-s ja mujal.

Fosfor sisaldub kaltsiumfosfaadi [$Ca_3(PO_4)_2$] näol loomakontides. Edasi kuulub fosfor paljude valkude koostisse. Mulla surnud orgaaniline aine sisaldab samuti fosforit, mis mineraalistumisel eraldub mitmesuguste fosforisoolade, peamiselt kaltsiumfosfaadi [$Ca_3(PO_4)_2$] näol.

§ 2. Fosfori saamine ja omadused. Fosforit saadakse peenestatud fosforiidi, liiva ja söe segu kuumutamisel elektriahjus. Fosforiidi kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$] reageerib liiva ränidioksüüdiga järgmiselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = P_2O_5 + 3CaSiO_3$$

Seda reaktsiooni võib vaadelda reaktsioonina oksüüdide vahel:

$$3CaO \cdot P_2O_5 + 3SiO_2 = P_2O_5 + 3(CaO \cdot SiO_2)$$

Tekkinud fosforhappeanhüdriidi redutseerib süsi fosforiks:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

Fosfor eraldub auruna. Teda kogutakse vee all. Nii saadakse kollane fosfor.

Tuntakse mitut fosfori allotroopset modifikatsiooni, mida nimetatakse neid iseloomustava värvuse järgi. Valge fosfor sulab temperatuuril 44° C, keeb temperatuuril 278° C, süttib temperatuuril umbes 50° C. Fosfor on tuleohtlik, mispärast teda hoitakse alal vee all. Fosfori põlemisel tekib tihe suits, mis koosneb fosforhappe anhüdriidi (P_2O_5) väikestest tahketest osakestest. Fosfor (õhu käes ja üldse hapniku juuresolekul) helendab pimedas, millega on seletatav ka tema nimetus (*phosphorus* — valguse kandja). Fosfor on väga mürgine (sissevõetuna mõjub juba 0,1 g valget fosforit surmavalt). Lahustub väävelsüsinikus (CS_2).

Kinnises nõus soojendamisel 150—300° C, samuti ka kestval valguse mõjul muutub valge fosfor punaseks fosforiks — tahkeks tume-vabarnpunase värvusega (mitmes värvitoonis) pulbriks. Omadustelt erineb punane fosfor tunduvalt valgest: ta ei ole mürgine, on väiksema keemilise aktiivsusega, ei lahustu väävelsüsinikus, süttib temperatuuril 240° C, järelikult pole tuleohtlik.

Punase fosfori uurimisel selgus, et ta koosneb omakorda kahest allotroopsest modifikatsioonist: purpur- ja rubiinpunasest, mis on eraldatavad. Viimased erinevad teineteisest mõnede füüsiliste omaduste poolest. Näiteks rubiinpunase fosfori süttimistemperatuur on 346° C, purpurpunasel aga umbes 240° C.

Punase fosfori soojendamisel kuni 350°-ni C 200 at rõhu all tekib must fosfor. Omadustelt meenutab must fosfor grafiiti; kompimisel tundub rasvasena, juhib elektrit. Keemiliselt väheaktiivne.

Puhast fosforit kasutatakse tuletikutööstuses. Tikupead valmistatakse bertolee soola ($KClO_3$), mangaandioksüüdi (MnO_2), kaaliumbikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) ja diantimontrisulfiidi (Sb_2S_3) segust klaasipuru ja liimiga [1]. Hõõrumisest vastu seda pinda süttib tikupea. Tuntakse veel palju teisi koostisi tikupeade valmistamiseks.

Valge fosforiga täidetakse süütepomme. Fosfori omadust põlemisel rohkesti paksu valget suitsu (P_2O_5) moodustada kasutatakse suitsu tekitavate mürskude valmistamisel, suitsukatete saamiseks jne.

---

[1] Tikutoosi küljepinnale kantakse punase fosfori, klaasipuru ja liimi segu.

Fosfor on metalloid. Ta võib anda negatiivselt kolmevalentseid ning positiivselt kolme- ja viievalentseid ioone (s. o. P^{-3}, P^{+3} ja P^{+5}). Ühineb kergesti paljude elementidega: hapnikuga, klooriga, broomiga, väävliga jt. Võib otseselt ühineda metallidega, moodustades fosfiide, näiteks kaltsiumfosfiid (Ca_3P_2).

§ 3. Fosfiin ja fosfoonium. Fosfor moodustab vesinikuga mitu ühendit. Tähtsaim ühend on fosfiin ehk fosforvesinik (PH_3) — ebameeldiva lõhnaga mürgine gaas. Koostiselt on fosfiin analoogiline ammoniaagile (NH_3), kuid ebapüsivam (PH_3 laguneb temperatuuril umbes 400° C, ammoniaak — temperatuuril umbes 700° C). Fosfiin ei ühine hapnikku sisaldavate hapetega. Ühineb halogeenvesinikhapetega (näiteks HJ), moodustades positiivselt ühevalentse rühma PH_4:

$$PH_3 + HJ = PH_4J$$

Rühma PH_4 nimetatakse fosfooniumiks. PH_4J — fosfooniumjodiid. Koostiselt on ta analoogiline ammooniumjodiidile (NH_4J), kuid ebapüsivam: vee toimel laguneb fosfiini (PH_3) eraldades (ammooniumjodiid ei lagune vees lahustudes). Teised fosfooniumi ühendid on veel ebapüsivamad.

§ 4. Fosfori ühendid hapnikuga. Fosfor moodustab hapnikuga mitu ühendit. Tähtsamad on fosforishappe anhüdriid (P_2O_3) ja fosforhappe anhüdriid (P_2O_5).

Fosforishappe anhüdriid (difosfortrioksüüd) (P_2O_3) on va'ge kristalne mass, mis sulab temperatuuril 23,8° C. Harilikkudes tingimustes tema molekulid polümeriseeruvad: $2P_2O_3 = P_4O_6$. Veega reageerides moodustab fosforishappe:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Fosforishape (H_3PO_3) on valge kristalne, vees kergesti lahustuv aine. Ta on tugev redutseerija: eraldab $AgNO_3$ lahusest hõbeda, $CuSO_4$ lahusest vase jne. Fosforishappe keskseid soolasid (näit. Na_3PO_3) pole seni saadud. Moodustuvad vaid vesinik- ja divesiniksoolad (näiteks Na_2HPO_3 ja NaH_2PO_3). Seepärast tuleb fosforishapet lugeda kahealuseliseks happeks, kuigi tema molekul sisaldab kolm vesiniku aatomit. Fosforishappe soolasid nimetatakse fosfititeks.

Fosforhappe anhüdriid (difosforpentoksüüd) (P_2O_5) — püsivaim fosforoksüüd. Tekib kergesti fosfori põlemisel. Valge kohe pulber. Imeb ahnelt* vett. Kasutatakse tugeva toimega kuivatina.

Olenevalt tingimustest võib fosforhappe anhüdriid liita erineva hulga vett, kusjuures tekivad erisugused fosforhapped.

Fosforhappe anhüdriid moodustab külmas vees lahustudes metafosforhappe (HPO_3):

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

Metafosforhappe vesilahus muutub keetmisel ortofosforhappeks:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Kuumutamisel veidi üle 210° C kaotab ortofosforhape osa veest ja muundub pürofosforhappeks ($H_4P_2O_7$):

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Nimetatud kolme hapet võib vaadelda kui saadusi, mis tekivad fosforhappe anhüdriidi molekuli liitumisest erineva arvu veemolekulidega:

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ ... metafosforhape
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ ... pürofosforhape
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ ... ortofosforhape

Metafosforhape on puhtal kujul klaasitaoline mass, mis vees kergesti lahustub. Olles ühealuseline hape, moodustab ta ainult neutraalseid soolasid. Metafosforhappe soolasid nimetatakse metafosfaatideks, näiteks $NaPO_3$ — naatriummetafosfaat.

Pürofosforhape on tahke, vees lahustuv aine. Pürofosforhappe soolasid nimetatakse pürofosfaatideks. Kuigi pürofosforhape on neljaaluseline, moodustab ta peamiselt divesinikpürofosfaate, näiteks $Na_2H_2P_2O_7$ — naatriumdivesinikpürofosfaat.

Ortofosforhape on tähtsaim fosforiühend: teda saadakse fosforiitide töötlemisel väävelhappega.

Fosforiidi koostisse kuuluv kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$] reageerib sel puhul võrrandi kohaselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

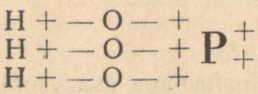
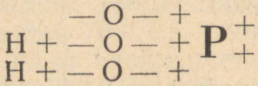
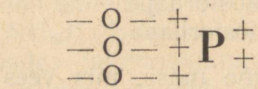
H_3PO_4 lahus eraldub kergesti raskesti lahustuvast kaltsiumsulfaadist. Ortofosforhapet võib saada samuti elementaarse fosfori oksüdeerimisel veeauruga kõrgel temperatuuril:

$$2P + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2$$

Ortofosforhape on puhtal kujul kristalne aine, mis sulab temperatuuril 41,7° C. Laboratooriumis kasutatakse tavaliselt selle happe vesilahust. Ortofosforhappe soolasid nimetatakse ortofosfaatideks ehk lihtsalt fosfaatideks. Olles kolmealuseline hape, võib ortofos-

forhape moodustada kolm rida soolasid: neutraalseid, vesinik- ja divesinikfosfaate.

Kõrvutame ortofosforhappe (H_3PO_4) koostise tema erisuguste radikaalidega ja toome ära soolade vastavad nimetused:

Hape	Valents	Vastavate soolade nimetus
	0	—
	—1	divesinikfosfaat
	—2	vesinikfosfaat
	—3	fosfaat

Suurimat tähtsust omavad ortofosforhappe kaltsiumsoolad. Nad on erineva lahustuvusega:

$Ca(H_2PO_4)_2$ — kaltsiumdivesinikfosfaat, parimini vees lahustuv sool, kuulub väga levinud väetise — superfosfaadi koostisse;

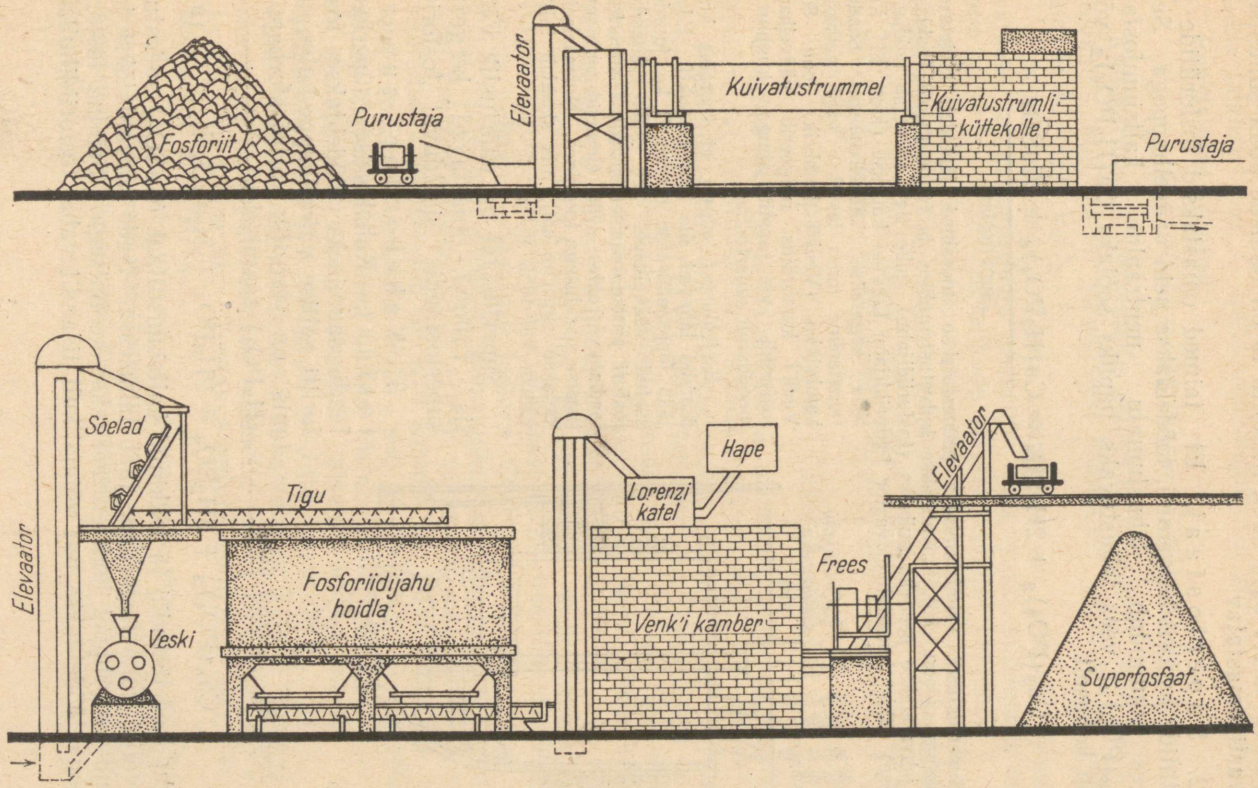
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ — kaltsiumvesinikfosfaat, vees raskesti, kuid hapetes kergesti lahustuv sool.

$Ca_3(PO_4)_2$ — kaltsiumfosfaat, keskne sool. Puhtas vees praktiliselt lahustumatu (1 kaaluosa seda soola, võetud apatiidi näol, lahustub 400 000 kaaluosas vees).

§ 5. Fosfor põllumajanduses. Fosfor on taimede toitaine. Fosforväetiste kasutamine tõstab mulla viljakust ning parandab viljasaagi kvaliteeti (kõrsviljas suureneb valkude protsentuaalne sisaldus, peetides — protsentuaalne suhkrusisaldus jne.). Tähtsamad fosforväetised on järgmised:

1. Fosforiidi- ja apatiidijahu — hästi peenestatud fosforiit või apatiit. Sisaldab suurel hulgal fosforit (20 ja enam protsenti P_2O_5) [1]. Kuid fosfor esineb nendes väetistes vähe-

[1] On tavaks avaldada mulla, väetiste jne. fosforisisaldust ümberarvutatult P_2O_5-na.



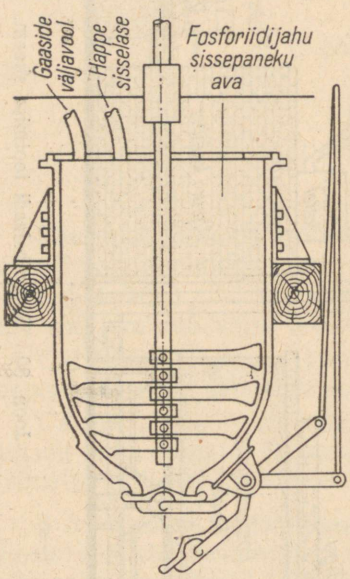
Joon. 80. Superfosfaadi tootmise skeem.

lahustuva $Ca_3(PO_4)_2$ näol, mistõttu ta on taimede poolt suhteliselt halvasti omastatav.

2. Superfosfaat. Et taimed omastaksid fosforiitide ja apatiitide fosforit kergemini, töödeldakse neid väävelhappega. Seejuures muundub lahustumatu neutraalne kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$] vees lahustuvaks hapuks soolaks $Ca(H_2PO_4)_2$ võrrandi kohaselt

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{superfosfaat}} + 2CaSO_4$$

Superfosfaadi valmistamiseks peenestatakse toorained jämedalt kivipurustusmasinas (joon. 80), kuivatatakse kuivatustrumlites ja toimetatakse veskisse, kus jahvatatakse peeneks pulbriks (fosforiidijahu), mille tigu toimetab hoidlasse (silosse). Silost toimetab elevaator fosforiidijahu Lorenzi katlasse (joon. 81), kus teda segatakse väävelhappega. Saadud tainataoline mass lastakse välja avarasse kambrikku (Venk'i kambrik, joon. 80). Venk'i kambrikus reageerib väävelhape fosforiidi- või apatiidijahuga, kusjuures moodustub superfosfaat.



Joon. 81. Lorenzi katel.

Kirjeldusest selgub, et tooraine kõik lisandid lähevad üle lõpp-produkti. Edasi jääb lõppsaadusesse tervenisti ka juurdelisatud väävelhape. See kõik vähendab fosfori protsentuaalset sisaldust superfosfaadis, võrreldes selle elemendi protsentuaalse sisaldusega tooraines. Normaalseks loetakse superfosfaati, mis sisaldab mitte vähem kui 14% P_2O_5.

Superfosfaat on väärtuslik väetis. Taimed omastavad kergesti superfosfaadis sisalduvat fosforit.

3. Kahekordne superfosfaat. Kahekordse superfosfaadi saamiseks töödeldakse fosforiiti sellise väävelhappe-hulgaga, mis on tarvilik ortofosforhappe (H_3PO_4) saamiseks:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow \qquad (a)$$

Muldsed lisandid ja tekkinud kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$) sadestuvad välja, kuna fosforhape jääb lahusesse. Sade kõrvaldatakse ja saadud fosforhapet kontsentreeritakse keetmisega. Saadud fosforhappega töödeldakse uut võimalikult lisanditevaba fosforiidihulka.

Võetava happe hulk arvestatakse sellisena, et lõpp-produktina saadakse lahustuv sool — kaltsiumdivesinikortofosfaat [$Ca(H_2PO_4)_2$].

Reaktsiooni võrrand:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Kahekordses superfosfaadis esineb fosfor samal kujul kui superfosfaadis, kuid ta on kõrvalistest lisanditest puhtam ja sisaldab umbes 40—45% P_2O_5.

Kahekordse superfosfaadi tootmisega on võimalik kasutada väikese fosforisisaldusega fosforiite. Suurimaks puuduseks osutub aga sel puhul suurte veehulkade väljaaurutamise vajadus.

4. Pretsipitaat. Pretsipitaadi tootmisel ei esine ülalnimetatud puudust. Pretsipitaadi valmistamisel küllastatakse fosforiidi töötlemisel saadud fosforhape [vaata võrrand (a)] lubjapiimaga [$Ca(OH)_2$] kuni kaltsiumvesinikortofosfaadi ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) tekkimiseni:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O \downarrow \qquad (b)$$

Saadud sool on lahustumatu ja sadestub, tekkinud sade ongi pretsipitaat (ladinakeelsest sõnast „*praecipitare*" — sadestama).

Pretsipitaat on väärtuslik väetusaine. Sisaldab 30—35% P_2O_5. Kuigi $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ on vees lahustumatu, omastavad taimed, nagu katsed näitavad, fosforit pretsipitaadist hästi. See on tingitud mullalahuse happelisest reaktsioonist ja samuti juurte happelise reaktsiooniga eritiste toimest väetisesse.

5. Toomasjahu on ratsionaalselt ärakasutatav metallurgiatööstuse kõrvalsaadus. Müüakse tarbijatele tumeda värvusega peene pulbrina. Sisaldab fosforit $Ca_4P_2O_9$ või $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ kujul. Järelikult sisaldab toomasjahu CaO ühe molekuli võrra rohkem kui kaltsiumfosfaat ja erineb viimasest oma aluselisema iseloomuga. Toomasjahu on eriti kasulik tarvitada happelise iseloomuga muldadel (näiteks turba-, soo- jt. mullad): ta neutraliseerib mulla liighappesust ning ühtlasi tõstab mulla fosforisisaldust.

6. Kondijahu. Kondid sisaldavad tunduval hulgal kaltsiumfosfaati [$Ca_3(PO_4)_2$]; seetõttu kasutatakse neid ka väetisena. Väetise valmistamiseks vabastatakse kondid valkudest ja rasvadest ning jahvatatakse. Saadud toodet kasutatakse kondijahu nimetuse all. Tuntakse mitut kondijahu sorti. Sisaldab keskmiselt 25% P_2O_5.

7. Termofosfaadid. Termofosfaatide hulka kuulub rühm väetisi, mida saadakse fosforiidi või apatiidi kuumutamisel rea ainetega, et neis esinevat fosforit muuta taimedele kergemini omastatavaks.

Parimaid tulemusi on saavutatud fosforiitide sulatamisel leelismetallide karbonaatidega. Sel puhul saadud fosforiühendeid võiks ligikaudu väljendada valemiga $Ca_3Na_2P_2O_9$ või $Ca_3K_2P_2O_9$.

Toomasjahu võiks ka lugeda termofosfaatide hulka.

Fosforit sisaldavad liitväetised. Käesoleval ajal osutatakse suurt tähelepanu fosforit sisaldavate liitväetiste tootmisele. Tähtsamad neist on järgmised:

1. Ammofoss ($NH_4H_2PO_4$) (keemiline nimetus — ammooniumdivesinikfosfaat) sisaldab keskmiselt 11% N ja 44% P_2O_5.
2. Diammofoss [$(NH_4)_2HPO_4$] (keemiline nimetus — diammooniumvesinikfosfaat) sisaldab 20% N ja 52% P_2O_5.
3. Leunafoss [$(NH_4)_2SO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4$] — sool, mis saadakse ammoniaagi ühinemisel väävel- ja fosforhappe seguga. Sisaldab 20% N ja 20% P_2O_5. Väärtuslik väetis.
4. Nitrofoska (ka azofoska) — väga väärtuslik väetis, mis sisaldab kõiki kolme taimede toite-elementi (lämmastikku, fosforit ja kaaliumi) kergesti omastataval kujul. Kõrvalisi lisandeid peaaegu üldse ei sisalda. Nitrofoskat valmistatakse kristallisatsiooni teel lahusest, mis on saadud diammofoska [$(NH_4)_2HPO_4$] ja kaalisalpeetri (KNO_3) lahuse segamisel. Tekib kristalne pulber. Sõltuvalt võetud lähteainete hulkade suhtest saadakse mitu toite-elementide (N, P_2O_5 ja K_2O) sisalduse poolest erinevat nitrofoska sorti.

Tähelepanu väärib ka superfosfaadi ammoniseerimine. Superfosfaat sisaldab vaba väävelhapet. Neutraliseerides viimast, saadakse ammoniseeritud superfosfaat. Happesus on superfosfaadi olulisemaks puuduseks. Ammoniseeritud superfosfaat on sellest puudusest vaba ja peale selle osutub ta veel mitmekülgseks (lämmastik ja fosfor) väetiseks.

Revolutsioonieelne Venemaa ei omanud mainimisväärset fosfaaditööstust. Peale Oktoobrirevolutsiooni tuli see tegelikult rajada. Juba mõnede esimesel viisaastakul ehitatud superfosfaadivabrikute üldtoodang ületas mitmekordselt revolutsioonieelse fosfaaditööstuse toodangu. On püstitatud võimsad fosforväetiste vabrikud (Voskressenskis Moskva lähedal, Aktjubinskis jne.) ja ehitatud rida uusi. Fosforväetiste valmistamise alal omab NSV Liit ühte esikohtadest maailmas.

Eespool oli tähendatud, et on tavaks avaldada mulla, taimede ja väetiste fosforisisaldust ümberarvutatuna fosforhappe anhüdriidile (P_2O_5), kuigi nad vaba fosforhappe anhüdriidi ei sisalda (ümberarvutus on leppeline).

Kui on teada P_2O_5 sisaldus protsentides, siis on kerge leida fosfori või mõne tema ühendi protsentides avaldatud tegelikku sisaldust ühes või teises aines. Kuidas teostada selliseid arvutusi, selgub järgmistest näidetest.

Ülesanne nr. 1. Väetises on 16% P_2O_5. Mitu protsenti vaba fosforit sisaldab see väetis?

Lahendus. Võtame 100 kg väetist. See kogus sisaldab 16 kg P_2O_5. Mitu kg fosforit sisaldab 16 kg P_2O_5? Kilomol P_2O_5 kaalub $31 \cdot 2 + 16 \cdot 5 = 142$ kg; 142 kg P_2O_5 sisaldab $31 \cdot 2 = 62$ kg fosforit. 16 kg P_2O_5-s leiduv fosforihulk arvutatakse võrde abil:

$$\begin{array}{l} P_2O_5 - 2P \\ 142 \text{ kg} - 62 \text{ kg} \\ 16 \text{ kg} - x \end{array} \qquad x = \frac{16 \cdot 62}{142} \approx 7 \text{ kg}$$

Järelikult 100 kg väetist sisaldab 7,0 kg fosforit, mis vastab 7,0%-le P-le.

Ülesanne nr. 2. Apatiidiproov sisaldab 24% P_2O_5. Leida: a) mitu protsenti kaltsiumfosfaati [$Ca_3(PO_4)_2$] sisaldab see proov, b) mitu kg apatiiti tuleb võtta selleks, et see kogus sisaldaks 300 kg kaltsiumfosfaati.

Lahendus. 100 kg apatiiti sisaldab 24 kg P_2O_5. Leida, kui suurele hulgale $Ca_3(PO_4)_2$-le vastab 24 kg P_2O_5. Enne arvutamist esitame kaltsiumfosfaadi oksüüdide ühendina $Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5$ ja leiame võrde abil:

$$\begin{array}{c} Ca_3(PO_4)_2 = P_2O_5 + 3CaO \\ 310 \text{ kg} - 142 \text{ kg} \\ x \quad - 24 \text{ kg} \end{array}$$

$$x = \frac{310 \cdot 24}{142} = 52{,}4 \text{ kg}$$

Järelikult 100 kg antud apatiidiproovi sisaldab 52,4 kg ehk 52,4% $Ca_3(PO_4)_2$.

Teise küsimuse lahendame võrde abil:

$$\begin{array}{c} Ca_3(PO_4)_2 = P_2O_5 + 3CaO \\ 310 \text{ kg} - 142 \text{ kg} \\ x \quad - 24 \text{ kg} \end{array}$$

$$x = \frac{310 \cdot 24}{142} = 52{,}4 \text{ kg}$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ kg apatiiti sisaldab } 52{,}4 \text{ kg } Ca_3(PO_4)_2 \\ x \text{ kg } \quad „ \quad „ \quad 300 \text{ kg } Ca_3(PO_4)_2 \end{array}$$

$$x = \frac{300 \cdot 100}{52{,}4} = 572{,}5 \text{ kg apatiiti}$$

Ülesanne nr. 3. Standardsuperfosfaat sisaldab 14% P_2O_5. Avaldada tema $Ca(H_2PO_4)_2$-sisaldus protsentides.

Lahendus. 100 kg superfosfaati sisaldab 14 kg P_2O_5. Leiame, kui suur hulk $Ca(H_2PO_4)_2$ vastab 14 kg-le P_2O_5-le:

$$\begin{array}{c} Ca(H_2PO_4)_2 = CaO + P_2O_5 + 2H_2O \\ 234 \text{ kg} - 142 \text{ kg} \\ x \quad - 14 \text{ kg} \end{array}$$

$$x = \frac{14 \cdot 234}{142} = 23{,}1 \text{ kg}$$

Järelikult 100 kg standardsuperfosfaati sisaldab 23,1 kg $Ca(H_2PO_4)_2$ ehk teiste sõnadega 23,1% nimetatud soola.

Ülesanne nr. 4. Pretsipitaadiproov sisaldab 60% $CaHPO_4$. Mitu protsenti P_2O_5 sisaldab pretsipitaat?

$$2CaHPO_4 = 2CaO + P_2O_5 + H_2O$$
$$272 \text{ kg} — 142 \text{ kg}$$
$$60 \text{ kg} — x$$
$$x = \frac{60 \cdot 142}{272} = 31{,}3 \text{ kg}$$

Järelikult 100 kg pretsipitaati sisaldab 31,3 kg P_2O_5, mis vastab 31,3%-le P_2O_5-le.

Arseen ja tema ühendid.

§ 6. Arseeni leidumine. Arseeni (As — aatomkaal 74,91) leidub tähtsusetul hulgal loom- ja taimorganismide koostises, maapinnas ja taimede tuhas. Lisanditena leidub arseeniühendeid reas mineraalides.

Puhast arseeni leidub looduses väga harva. Ühendina moodustab mineraale: realgaari (As_4S_4), auripigmenti (As_2S_3), arsenopüriiti (FeAsS) jt.

§ 7. Arseeni saamine ja omadused. Suurem osa arseenist saadakse loodusliku arsenopüriidi kuumutamisel. Sel puhul lendub vaba arseen ja jahtumisel saadakse teda tahkel kujul. Reaktsiooni võrrand:

$$FeAsS = FeS + As$$

Arseen moodustab mitu allotroopset modifikatsiooni, nn. alfa-, beeta- ja gamma-arseeni (α-, β- ja γ-arseen). Kõige püsivamaks osutub harilikkudes tingimustes γ-arseen.

γ-arseen on tuhmi metalse läikega, juhib soojust ja elektrit. Soojendamisel sublimeerub. Soojendamisel kuni 400°-ni C süttib ja põleb sinaka leegiga, moodustades arseenishappe anhüdriidi (As_2O_3). γ-arseeni nimetatakse veel halliks ehk metalliliseks arseeniks. Kuigi see arseeni modifikatsioon on märgatavate metalliliste omadustega, ei saa teda siiski metallide hulka lugeda.

α-arseen meenutab omadustelt valget fosforit: helendab pimedas, süttib kergesti, lahustub väävelsüsinikus. α-arseen muundub kiiresti (eriti valguse toimel) püsivamaks γ-arseeniks. β-arseen vastab omadustelt mustale fosforile: ta on musta värvusega, oksüdeerub raskesti.

Puhast arseeni kasutatakse haavlite valmistamisel (seatinale lisandatakse mõni kümnendik protsenti arseeni; lisand tõstab haavlite kõvadust ja annab neile iseloomustava läike). Edasi lisatakse arseeni väikestes hulkades vasele, mis muutub sel puhul vastupidavamaks oksüdeerimisele kõrgel temperatuuril. Suurim hulk arseeni kasutatakse mitmesuguste arseenipreparaatide valmistamiseks.

Arseen reageerib paljude metallide ja metalloididega, kuid ainult kõrgel temperatuuril. Ühendites on ta negatiivselt kolmevalentne ning positiivselt kolme- ja viievalentne (s. o. ta moodustab ioone As^{-3}, As^{+3} ja As^{+5}). Keemiliste omaduste poolest on arseen amfoteerne element, s. o. ta omab üheaegselt (ja sealjuures tunduval määral) nii metallilisi kui metalloidseid omadusi.

Arseeniühendid on mürgised (ettevaatust nendega töötamisel!).

§ 8. Arsiin. Arseen moodustab vesinikuga mitu ühendit. Käsitleme neist ühte — arseenvesinikku ehk arsiini (AsH_3). Arsiin moodustub kergesti atomaarse vesiniku toimel arseeniühenditesse, näiteks:

$$AsCl_3 + 6H = AsH_3 + 3HCl$$

(atomaarne vesinik)

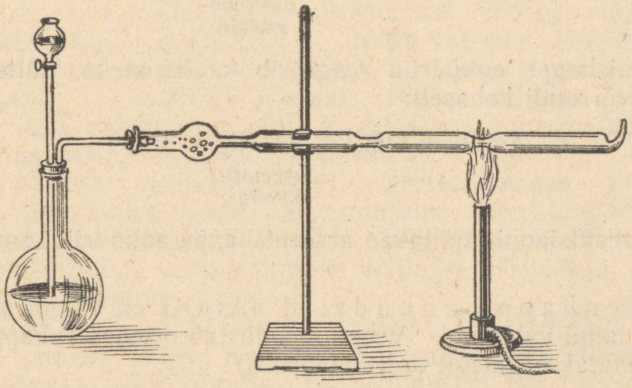
Arsiin on äärmiselt mürgine küüslaugu-taolise lõhnaga gaas. Põleb sinaka leegiga, kusjuures tekib arseenishappe anhüdriid (As_2O_3) (valge suitsu näol):

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

Arsiin on ebapüsiv ühend. Juba nõrgal soojendamisel laguneb ta arseeniks ja vesinikuks:

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2$$

Arsiini kerge moodustumine arseeniühenditest atomaarse vesiniku toimel ja tema kerge lagunemine on aluseks tundlikule reaktsioonile arseeni tõestamiseks Marshi järgi.



Joon. 82. Arseeni tõestamine Marshi järgi.

Aine, milles soovitakse tõestada arseeni olemasolu, asetatakse kolbi (joon. 82). Samas kolvis tekitatakse vesinikku väävelhappe toimel tsingisse.

Eralduv aatomaarne vesinik moodustab arseeniga arsiini (AsH_3). Ärajuhtetoru soojendamisel tekib arsiini lagunemise tagajärjel kohe soojendatud koha järele klaasile must läikiv arseenikirme („peegel").

Marshi katse võimaldab tõestada üliväikesi arseenihulki (ligi 0,00001 mg).

Arseenvesinik erineb ammoniaagist veel rohkem kui fosfiin (PH_3); ta ei avalda mingisugust toimet veesse (mis on nii iseloomustav ammoniaagile) ega ühine ka ei hapnikku sisaldavate ega halogeenvesinikhapetega. Kolmest ühendist — ammoniaak (NH_3), fosfiin (PH_3) ja arsiin (AsH_3) — on viimane kõige ebapüsivam, mis viitab arseeni metallilisemale iseloomule võrreldes fosforiga ja veel enam lämmastikuga.

§ 9. Arseeni ühendid hapnikuga. Arseen moodustab hapnikuga kaks ühendit: arseenishappe anhüdriidi (As_2O_3) ja arseenhappe anhüdriidi (As_2O_5).

Arseenishappe anhüdriid (As_2O_3) (tehnikas nimetatud valgeks arseenikuks) on valge pulber. Vees lahustub vähesel määral arseenishappe (H_3AsO_3) moodustumisega:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

Arseenishapet on saadud vaid lahuste näol. Lahuste väljaaurutamisel laguneb arseenishape. Arseenishappe soolad (arsenitid) on püsivamad. Saadakse leeliste toimel arseenishappe anhüdriidisse, näiteks:

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

naatrium-arsenitt

Arseenishappe anhüdriid reageerib ka hapetega, näiteks soolhappega võrrandi kohaselt:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

arseentrikloriid

Need reaktsioonid näitavad arseenishappe anhüdriidi amfoteerset iseloomu.

Arseenhappe anhüdriid (As_2O_5) on valged kristallid, mis õhus laiali valguvad. Veega moodustab ortoarseenhappe (mida tihti nimetatakse lihtsalt arseenhappeks):

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

Arseenhapet (H_3AsO_4) võib saada arseeni oksüdeerimisel lämmastikhappega:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

Arseenhape sadestub kontsentreeritud vesilahustest õhus laialivalguvate kristallidena koostisega $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$.

Analoogiliselt fosforhappele tuntakse samuti meta- ja püroarseenhapet. Nende valemid on:

$$HAsO_3 \text{ ja } H_4As_2O_7$$

Ortoarseenhappe (H_3AsO_4) soolasid nimetatakse ortoarsenaatideks, tihti aga lihtsalt arsenaatideks.

Arseeniühendeid kasutatakse suurel määral põllumajanduses, sõjaasjanduses ja arstiteaduses.

§ 10. Arseen põllumajanduses. Arseeniühendeid kasutatakse põllumajanduses taimekaitsevahenditena.

Need jagunevad kahte rühma:

1) putukamürk (ehk insektitsiid, ladinakeelsest sõnast „*insecta*" — putukad ja „*cido*" — tapan) — vahend kahjulikkude putukate hävitamiseks;

2) seenemürk (ehk fungitsiid, ladinakeelsest sõnast „*fungi*" — seened) — kaitsevahend seenhaiguste tõrjeks.

Mõnikord kasutatakse ka kombineeritud preparaate, mis mõjuvad üheaegselt nii kahjulikkudele putukatele kui ka seentele. Neid nimetatakse putuka-seenemürkideks (ehk insektifungitsiidideks).

Tähtsamad putukamürgid on:

1. Pariisi roheline. Preparaadi koostis selgub valemist $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$. Nagu valemist nähtub, koosneb preparaat kahest soolast: $Cu(AsO_2)_2$ — vask(II)metaarsenitt ja $Cu(C_2H_3O_2)_2$ — vask(II)atsetaat. Pariisi roheline on peenike roheline väga mürgine pulber. Kasutatakse mitmesuguste kahjurite hävitamiseks puu- ja juurviljaaedades.

2. Valget arseenikut (arseenishappe anhüdriidi) (As_2O_3) kasutatakse teiste putukamürkide valmistamiseks (naatriumarsenitt, kaltsiumarsenitt jt.). Valget arseenikut kasutatakse veel mürkhõrgutiste valmistamiseks võitluses närijatega (rotid, hiired). Väga mürgine.

3. Naatriumvesinikarsenitt (Na_2HAsO_3) — valge kristalne pulber. Väga levinud putukamürk. Kasutatakse rohutirtsude tõrjeks, mürkhõrgutiste valmistamiseks jne. Tehniline produkt sisaldab 53—58% As_2O_3.

4. Kaltsiumvesinikarsenitt ($CaHAsO_3$) — valge peenike mürgine pulber. Kasutatakse rohutirtsude tõrjeks (tolmutatakse lennukeilt).

5. Kaltsiumvesinikarsenaat ($CaHAsO_4$) (nn. arseenlubi) — valge pulber, kasutatakse taimede tolmutamisel lennukeilt. Tehnilisi preparaate tuntakse mitmesuguste nimetuste all (esturmiit jt.). Sisaldab vähemalt 42,5% As_2O_5.

6. Naatriumvesinikarsenaat — vees lahustuv sool koostisega $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$. Suure kristallvee-sisalduse tõttu on ta suhteliselt arseenivaene. Tehniline produkt sisaldab ligi 40% As_2O_5. Valmistatakse ka preparaate 60%-lise As_2O_5-sisaldusega. Seenemürgina kasutatakse ka vask(II)sulfaati, polüsulfiide, lupja, raud(II)sulfaati jt.

§ 11. Arseen sõjaasjanduses. Mitmed arseeniühendid on keemilisteks ründeaineteks. Siia kuulub nn. aevastusainete rühm. Aevastusained on tolmustatud tahked arseenipreparaadid. Üks tugevamaid keemilisi ründeaineid — ljuisiit — sisaldab samuti arseeni. Keemilise ründeainena kasutatakse ka arseentrikloriidi ($AsCl_3$) ja rida tema derivaate.

§ 12. Arseen arsti- ja loomaarstiteaduses. Arseeniühendid on väga mürgised. Näiteks selline väike kogus valget arseenikut, nagu 0,06—0,18 g, mõjub inimesele surmavalt. Samal ajal on inimese organismil omadus „harjuda" arseeniga: annuse järkjärgulisel suurendamisel võib inimene välja kannatada neli korda ülalnimetatust suuremat hulka. Väikestes annustes osutub arseen heaks ravimiks rea haiguste puhul. Arseenipreparaadid väikestes annustes sissevõetuina soodustavad seedimisprotsessi, suurendavad punaste vereliblede arvu jne.

Arstiteaduses omab tähtsust kaaliumvesinikarsenitt, tuntud Fowleri (loe: fauler) lahuse nime all. Valge arseeniku (As_2O_3) derivaate antakse inimestele ja loomadele lahuste, pillide, pulbrite jne. näol sissevõtmiseks mitmesuguste haiguste puhul. Ehrlichi preparaat salvarsaan (paratüüfuse ja süüfilise ravimise vahend) on samuti arseenipreparaat jne.

§ 13. Antimon ja tema ühendid. Antimon (Sb — aatomkaal 121,76) on metalse läikega ja kristalse struktuuriga aine. Juhib soojust ja elektrit. Leiab peamist kasutamist mitmesuguste suure tehnilise tähtsusega sulamite valmistamisel (laagrimetallid, trükitähed ja teised sulamid).

Ühendites on antimon negatiivselt kolme- ning positiivselt kolme- ja viievalentne (s. o. moodustab joone $\overset{-3}{Sb}$, $\overset{+3}{Sb}$ ja $\overset{+5}{Sb}$).

Antimon ühineb kergesti ja otseselt klooriga, moodustades ühendid $SbCl_3$ (antimontrikloriid) ja $SbCl_5$ (antimonpentakloriid). Vesinikuga moodustab antimon stibiini (SbH_3) — veel ebapüsivama ühendi kui arsiin (AsH_3).

Hapnikuga moodustab antimon kaks ühendit: antimontrioksüüdi (Sb_2O_3) ja antimonpentoksüüdi ehk antimonhappe anhüdriidi (Sb_2O_5). Antimontrioksüüd on amfoteerse iseloomuga ja reageerib nii hapetega kui ka leelistega, näiteks:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$
$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

Esimeses ühendis esineb antimon metallina, teises ($NaSbO_2$) metalloidina. Kolmevalentsel antimonil on siiski rohkem metallilisi kui metalloidseid omadusi: tuntakse soolataolisi aineid $SbCl_3$, $Sb(NO_3)_3$ jne. Seoses sellega ei nimetata ühendit Sb_2O_3 anhüdriidiks, vaid ta arvatakse oksüüdide hulka, kuna samas on ühendid N_2O_3, P_2O_3 ja As_2O_3 hapete anhüdriidid.

Ühendit Sb_2O_5 — happeline oksüüd — nimetatakse antimonhappe anhüdriidiks. Tuntakse mitmesuguste antimonhapete soolasid, analoogiliselt fosforhappele (ja arseenhappele): metaantimonhappe ($HSbO_3$), ortoantimonhappe (H_3SbO_4) ja püroantimonhappe ($H_4Sb_2O_7$) soolasid (neid happeid ei ole seni veel vabas olekus saadud).

§ 14. Vismut ja tema ühendid. Vismut (Bi — aatomkaal 209) on puhtal kujul punaka varjundiga kristalse struktuuriga rabe metall. Juhib soojust ja elektrit. Kasutatakse kergesti sulavate sulamite valmistamisel ja katalüsaatorina mõnedes tööstusharudes. Vismuti ühendeid kasutatakse värvidena maalimisel, eri klaasisortide valmistamisel, arstiteaduses jne.

Ühendites esineb vismut peamiselt kolmevalentse elemendina (ioon $\overset{+3}{Bi}$). Tuntakse ka ioonide $\overset{-3}{Bi}$ ja $\overset{+5}{Bi}$ ühendeid. Vesinikuga ühineb vismut väga raskesti, moodustades ebapüsiva gaasitaolise ühendi BiH_3 (vismutvesinik ehk vismutiin). Hapnikuga moodustab vismut(III)oksüüdi (Bi_2O_3) ja vismut(V)oksüüdi ehk vismuthappe anhüdriidi (Bi_2O_5). Esimene neist on aluseline oksüüd. Tema hüdraat $Bi(OH)_3$ kui leelis reageerib hapetega, näiteks:

$$Bi(OH)_3 + 3HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Vismut moodustab kergesti aluselisi soolasid, näiteks $Bi(OH)_2NO_3$, $Bi(OH)(NO_3)_2$ jt.

Viievalentse vismuti ühend hapnikuga Bi_2O_5 — vismuthappe anhüdriid — on happeline oksüüd. Ei ole saadud kõiki võimalikke

vismuthappeid. Tuntakse vaid väga nõrka, ebapüsivat, soojendamisel kergesti lagunevat hapet $HBiO_3$ (vismuthape), mis koostiselt vastab metahapetele. On saadud mõningaid selle happe soolasid, näiteks $KBiO_3$ jt. Neis ühendeis esineb vismut metalloidina.

§ 15. Lämmastikurühm tervikuna. Mendelejevi perioodilise süsteemi V rühma elementide hulgas moodustab lämmastikurühm põhirühma. Siia kuuluvad elemendid lämmastik, fosfor, arseen, antimon ja vismut. Alljärgnevas tabelis on toodud andmed nende elementide aatomite struktuurist.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomi tuuma laeng	Elektronide üldarv aatomis	Elektronide arv üksikutes kihtides *K L M N O P*
N	14,008	7	+7	7	2 5
P	30,98	15	+15	15	2 8 5
As	74,91	33	+33	33	2 8 18 5
Sb	121,76	51	+51	51	2 8 18 18 5
Bi	209,0	83	+83	83	2 8 18 32 18 5

Andmed näitavad, et lämmastikurühma elementide aatomite välises elektronkihis on 5 elektroni. Käsitletud rühm on peamiselt metalloidse iseloomuga. Lämmastikurühma elementide metalloidsed omadused avalduvad aga nõrgemini kui hapnikurühma elementidel (viimased omavad aatomi välises elektronkihis 6 elektroni) ja veel nõrgemini kui halogeenide rühma elementidel (omavad aatomi välises elektronkihis 7 elektroni).

Lämmastikurühma elementide välise elektronkihi struktuuri sarnasus põhjustab ka rea nende omaduste sarnasust. Nii on nende kõrgeim positiivne valents +5, negatiivne valents —3; peale selle moodustavad nad ka positiivselt kolmevalentseid ioone.

Lämmastikurühma elemendid ühinevad vesinikuga gaasideks üldvalemiga RH_3, kus R = N, P, As, Sb või Bi, näiteks: NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 ja BiH_3. Nendes ühendites on lämmastikurühma elemendid negatiivselt kolmevalentsed.

Halogeenvesinikud HF, HCl, HBr ja HJ moodustavad vesilahustes happeid, milledes halogeeni ioonid on negatiivselt ühevalentsed. Väävelvesinik (H_2S) on vesilahustes samuti happeliste omadustega. Väävli ioon on temas negatiivselt kahevalentne. Järelikult väävli iooni laeng väävelvesinikus on kaks korda suurem halogeeni iooni laengust halogeenvesinikus. Tähendab, H_2S on hape, kuid

halogeenvesinikkudest tunduvalt nõrgem. Lämmastikurühma elementide vesinikühendites $\overset{-3}{R}H_3$ (NH_3, PH_3 jt.) on elemendi ioonid negatiivselt kolmevalentsed. Tänu sellisele võrdlemisi suurele negatiivsele laengule on lämmastikurühma elementide aatomite side vesiniku ioonidega tunduvalt püsivam kui hapnikurühma elementidel ja veel rohkem kui halogeenide rühma elementidel. Seoses sellega, et lämmastikurühma elementide vesinikühendid ei anna vesilahustes vabu vesiniku ioone, ei oma need lahused ka happelisi omadusi. See kajastub ka nende ainete keemiliste valemite kirjutamisviisis. Kirjutatakse NH_3, aga mitte H_3N (happeline vesinik kirjutatakse tavaliselt esimesele kohale). Nii kirjutatakse HCl, aga mitte ClH, H_2S, aga mitte SH_2, jne.

Hapnikuga moodustavad lämmastikurühma elemendid oksüüdid üldvalemitega R_2O_3 ja R_2O_5, milledes nad on positiivselt kolme- ja viievalentsed: $\overset{+3}{N}_2O_3$ — lämmastikushappe anhüdriid ja $\overset{+5}{N}_2O_5$ — lämmastikhappe anhüdriid; $\overset{+3}{P}_2O_3$ — fosforishappe anhüdriid ja $\overset{+5}{P}_2O_5$ — fosforhappe anhüdriid jne. Need anhüdriidid võivad moodustada metahapete liiki kuuluvaid hapnikku sisaldavaid happeid koostisega $\overset{+3}{H}RO_2$ ja $\overset{+5}{H}RO_3$ (näiteks HNO_2, HNO_3, HPO_3 jt.) ning samuti ortohappeid H_3RO_3 ja H_3RO_4 (näiteks H_3AsO_3 ja H_3AsO_4) ning pürohappeid $H_4R_2O_7$ (näiteks $H_4P_2O_7$, $H_4Sb_2O_7$ jt.).

Lämmastikurühma elementide aatomite elektronide väliskihi struktuur oma viie elektroniga viitab sellele, et need elemendid ilmutavad tunduvalt nõrgemat tendentsi elektrone juurde võtta kui VI ja VII rühma elemendid. Seoses sellega selgub ka, miks lämmastikurühma elementide vesinikühendid on ebapüsivamad kui VI ja VII rühma elementide vesinikühendid. Teisest küljest toimub aga elektronide äraandmine lämmastikurühma elementide aatomite poolt kergemini kui VI ja VII rühma elementide aatomitel: lämmastikurühma elementide aatomite viie-elektroniline väliskiht on ebapüsivam hapnikurühma elementide aatomite kuue-elektronilisest väliskihist ja veel ebapüsivam kui halogeenide aatomite seitsme-elektroniline väliskiht. Siit selgub, miks lämmastikurühma elementide hapnikühendid on püsivamad.

Ühes lämmastikurühma elementide aatomi massi ja suuruse kasvamisega täheldatakse nende füüsiliste ja keemiliste omaduste seaduspärast muutumist. Need muutused on täiesti analoogilised muutustele, mida käsitleti halogeenide rühma ja hapnikurühma elementide võrdlemisel, ning osutuvad peamiselt vahepealsete elektronkihtide muutumise tulemuseks. Lämmastik on metalloid. Tema vesinikühend — ammoniaak, NH_3 — on selle rühma kõige püsivam vesinikühend. Lämmastikhape on kõige tugevam ja keemiliselt aktiivsem hape.

Vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisel kahanevad elemendi metalloidsed omadused, kuna tema metallilised omadused tugevnevad. Nii ilmnevad metallilised omadused märgataval määral juba arseenil. Antimonil on metallilised ja metalloidsed omadused peaaegu võrdsed, kuna vismut on nõrgalt avalduvate amfoteersete omadustega metall.

Koos metalliliste omaduste tugevnemisega toimub ka käsitletava rühma elementide oksüüdide iseloomu muutumine ja nimelt:

N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
happeline oksüüd	happeline oksüüd	happeline, osalt amfoteerne oksüüd	amfoteerne oksüüd	aluseline, osalt amfoteerne oksüüd

Nii avaldub ka lämmastikurühma elementidel sama üldine seaduspärasus, mida leidsime varem käsitletud rühmade elementide võrdlemisel: elemendi aatomi massi suurenemisega, vahepealsete elektronkihtide arvu kasvamisega täheldatakse antud rühma piirides elemendi metalliliste omaduste tugevnemist.

Laboratoorsed tööd.

30. töö. Fosfaadi kvalitatiivne tõestamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Lämmastikhappega hapustatud ammooniummolübdaadi lahus, ammofoss, nitrofoska, Na_2HPO_4 lahus.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid, põleti, filtrimisseade.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaasi valada 1 cm^3 hapustatud ammooniummolübdaadi lahust ja lisada sinna 2—3 tilka Na_2HPO_4 lahust. Nõrgalt soojendada (mitte keemiseni). Mis toimub?

Märkus. Kollane sade on keemilise koostisega. Reaktsiooni võrrand jääb tema keerulisuse tõttu toomata.

2. Katseklaasis lahustada väike kogus ammofossi. Kui lahus on sogane, siis filtrida. Saadud lahuses tõestada PO_4'''-ioon.
3. Samal viisil tõestada fosfaadi olemasolu nitrofoskas.

31. töö. Väävelhappe toime fosforiidisse.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Fosforiidijahu, kontsentreeritud väävelhape, superfosfaat, hapustatud ammooniummolübdaadi lahus, filterpaber, H_2SO_4 lahus.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid, teeklaas, põleti, klaaspulgake, filtrimisseade, mõõtsilinder.

Töö teostamise kord:

1. Väike hulk fosforiidijahu loksutatakse veega katseklaasis, vedelik filtritakse ära ja tõestatakse temas fosfaadi olemasolu (hapustatud ammooniummolübdaadiga). Mida saadi? Kas fosforiidijahu sisaldab palju lahustuvaid fosfaate? Katseklaas asetada alusesse (võrdlemiseks teiste katsete tulemustega).

2. Sama hulka fosforiidijahu loksutada katseklaasis väävelhappe lahusega. Jälle filtrida. Filtraati proovida ammooniummolübdaadiga ja tulemust võrrelda esimese katsega.

3. Väikeses ulatuses valmistada superfosfaati fosforiidist. Selleks ära kaaluda 20 g fosforiidijahu ja asetada teeklaasi.

4. Koostada võrrand väävelhappe reageerimise kohta kaltsiumfosfaadiga ühes kaltsiumdivesinikortofosfaadi tekkimisega.

5. Võrrandi põhjal arvutada, mitu grammi väävelhapet tuleb võtta kaalutud fosforiidis oleva kaltsiumfosfaadi [$Ca_3(PO_4)_2$] kohta. Katseks võetud fosforiidi kaltsiumfosfaadi-sisaldus küsida õppejõult.

6. Kaaluühikutes leitud väävelhappe hulk avaldada ruumalaühikutes (kontsentreeritud väävelhappe erikaal 1,84).

7. Mõõtsilindriga ära mõõta vajalik väävelhappe hulk. Hape lahjendada võrdse ruumala veega (hape tuleb valada vette, aga mitte vastupidi).

8. Valmistatud happelahus valada klaasi, kus asub fosforiidijahu, klaaspulgakesega kogu aeg segades. Segamist jätkata veel 10—15 minutit peale happe väljavalamise lõppu. Mis toimus klaasis? Missugune uus produkt saadi?

9. Saadud superfosfaadile valada 100 cm^3 vett, hästi segada. osa lahusest filtrida ja filtraadis tõestada lahustuvate fosfaatide olemasolu. Mida saadi? Kas suurenes vees lahustuvate fosfaatide sisaldus? Katseklaas asetada alusesse võrdlemiseks.

10. Asetada veidi vabriku-superfosfaati katseklaasi, loksutada veega, filtrida. Filtraadis tõestada fosfaat.

Võrrelda saadud tulemusi.

32. töö. Arseeni tõestamine tema ühendites.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Peenike granuleeritud tsink, väävelhappe lahus (1:6), naatriumvesinikarseniti (Na_2HAsO_3) või naatriumvesinikarsenaadi (Na_2HAsO_4) lahus, mõned arseeni sisaldavad ja arseenivabad putuka-seenemürgi proovid, filterpaber, hõbenitraadi ($AgNO_3$) lahus.

b) Nõud ja seadised:

Väike portselantiigel, lehter kinnisulatatud äratuhtetoruga (või väike klaas).

Töö teostamise kord:

1. Reaktiivide puhtuse kontroll. Väikesele filterpaberilehele, mille üks koht on niisutatud $AgNO_3$ lahusega, asetada tiigel. Valada tiiglisse veidi (1—2 cm^3) väävelhappe lahust, heita sinna 2—3 terakest tsinki ja katta keeduklaasiga. Hõbenitraadiga niisutatud koht filterpaberil peab asuma keeduklaasi all. Isegi tühiste arseenihulkade olemasolu puhul reaktiivides mustub filterpaberi niisutatud koht. Kui paber ei mustu, siis ei sisalda ka reaktiivid arseeni ja neid võib kasutada edaspidises töös.

2. Arseeniühendi proovimine. Uuendada hape tiiglis ja kui vajalik, ka tsink. Valada sinna 2—5 tilka mõne arseenisoola lahust, katta kiiresti lehtri või klaasiga kinni. Mõne aja pärast mustub filterpaberi niisutatud koht eralduva peene musta värvusega metallilise hõbeda tõttu.

Reaktsiooni võrrandid.

a) Tiiglis:

Väävelhappe reageerimisel tsingiga eraldub atomaarne vesinik võrrandi kohaselt:

$$3Zn + 3H_2SO_4 = 6H + 3ZnSO_4$$

Atomaarne vesinik reageerib naatriumvesinikarsenitiga väävelhappelises keskkonnas võrrandi kohaselt:

$$Na_2HAsO_3 + H_2SO_4 + 6H = AsH_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

b) Filterpaberil:

Arseenvesinik (arsiin) on raske gaas. Eraldudes tiiglis levib ta lehtri all, satub hõbenitraadiga niisutatud kohale ja reageerib viimasega võrrandi kohaselt:

$$6AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag\downarrow + H_3AsO_3 + 6HNO_3$$

3. Arseeni sisaldavate putuka-seenemürkide kindlakstegemine. Õppejõult selleks saadud preparaadiproov lahustatakse vees või happes (arseeni mittesisaldavas). Saadud lahusega toimida p. 2. kohaselt. Kui filterpaber mustus, siis sisaldab uuritav preparaat arseeni. Kui $AgNO_3$ lahusega niisutatud filterpaberi koht ei mustunud, siis ei sisalda uuritav preparaat arseeni. Selle tunnuse põhjal uurida mitut õppejõult saadud preparaati.

Märkus. 1. Arsiin on väga mürgine. Et mitte tekitada suuremas koguses arsiini, tuleb töötada minimaalsete reaktiivihulkadega. Katse lõpul tiigli sisu välja valada, tsink kokku korjata ja kõik veega piinlikult puhtaks pesta.

2. Töötamisel tuleb pöörata tähelepanu reaktiivide kvaliteedile. Arseeni sisaldavad reaktiivid ei kõlba käesoleva töö puhul.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguse ühendina on fosfor looduses peamiselt levinud?
2. Kuidas saadakse puhast fosforit?
3. Missuguseid allotroopseid modifikatsioone moodustab fosfor?
4. Missuguseid ioone tekitab fosfor? Tuua nende elektronskeemid.
5. Kirjutada kõikide fosforhapete valemid ja ära näidata fosfori valents nendes (enne seda kirjutada nende struktuurvalemid).
6. Kirjutada kaltsiummetafosfaadi, naatriumdivesinikpürofosfaadi, naatriumdivesinikortofosfaadi ja kaltsiumvesinikfosfaadi valem.
7. Missuguse ühendi näol esineb fosfor fosforiidis, superfosfaadis, pretsipitaadis? Kirjutada ammofossi valem.
8. Fosforiidiproov sisaldab 30% P_2O_5. Mitu protsenti kaltsiumfosfaati [$Ca_3(PO_4)_2$] sisaldab fosforiit?
9. Mitu protsenti $Ca(H_2PO_4)_2$ on superfosfaadis, mis sisaldab 15% P_2O_5?
10. Millele rajaneb superfosfaadi tootmine? Kirjutada võrrandid reaktsioonidele, mis kulgevad: a) tavalise superfosfaadi, b) kahekordse superfosfaadi ja c) pretsipitaadi valmistamisel.
11. Mitu protsenti As_2O_3 leidub kaltsiumvesinikarsenitis ($CaHAsO_3$), mis sisaldab 20% lisandeid?
12. Kus kasutatakse arseeniühendeid?
13. Kuidas tõestada As_2O_3 amfoteersust?
14. Näidata Abeggi reegli rakendatavust lämmastikurühma elementide kohta.

15. Kirjutada reaktsioonide võrrandid (molekulaarsel ja ioonilisel kujul):

a) $NH_4OH + H_3PO_4 = ?$
b) $(NH_4)_3PO_4 + NaOH = ?$ (soojendamisel)
c) $Na_3PO_4 + Pb(NO_3)_2 = ?$
d) $Na_2CO_3 + H_3PO_4 = ?$
e) $K_3PO_4 + AgNO_3 = ?$
f) $Na_2HAsO_4 + AgNO_3 = ?$

16. Anda lämmastikurühma elementide üldine iseloomustus. Pöörata tähelepanu lämmastikurühma elementide aatomite väliskihi elektronstruktuurile.

17. Kirjutada lämmastikurühma elementide vesinikühendite valemid ja asetada need püsivuse alanemise järjekorda. Millele viitab lämmastikurühma elementide vesinikühendite kahanev püsivus?

XVII peatükk.

Süsinik. Kütuse mõiste.

Süsinik ja tema ühendid.

§ 1. Süsiniku leidumine. Süsinik on levinud maakera koore pealmistes kihtides ja õhkkonna alumistes kihtides.

Vaba süsinikku leidub looduses lihtainete teemandi ja grafiidi kujul. Määratu suured hulgad süsinikku sisaldub kivisöes, naftas, turbas, puidus jne. Ka mineraalide (anorgaaniliste ühendite) näol leidub süsinikku tunduval hulgal. Kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$) moodustab marmori-, kriidi-, lubjakivi- ja dolomiidi- ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) mäed. Mistahes mullas leidub väiksemal või suuremal hulgal kaltsiumkarbonaati. Edasi, huumus ja üldse mulla surnud orgaanilised ained koosnevad süsinikku sisaldavatest ainetest. Looduslik vesi (mere-, jõe- jne. vesi) sisaldab alati teatud hulgal temas lahustunud süsinikuühendeid [peamiselt karbonaate ja süsihappegaasi (CO_2)]. Õhk sisaldab süsinikku süsihappegaasi näol (keskmiselt 0,03% ruumala järgi).

Süsinik on kõikide elavate organismide tähtsaim koosteosa, alates mikroskoopiliselt väikeste bakteritega ja lõpetades taimede, loomade ja inimesega.

Toiduained, rõivad, jalatsid jne. on süsinikku sisaldavad ained.

Uuritud süsinikuühendite arv küünib 400 000-ni, kusjuures mitte kõiki neid ei leidu looduses (paljud nendest on valmistatud kunstlikult laboratooriumis).

§ 2. Süsiniku allotroopia. Süsinikku tuntakse mitmes allotroopses modifikatsioonis. Tähtsamad neist on teemant, grafiit ja süsi (eriti puhtad preparaadid).

Teemant on värvuseta kristalne väga kõva aine (kõige kõvem kõikidest käesoleval ajal tuntud ainetest); seetõttu kasutatakse teemanti mitmesuguste kõvade materjalide töötlemisel, eriti kõvade kivimite puurimisel (teemantpuurimine). Teemandi väikesi

kilde kasutatakse klaasilõikamiseks. Lihvitud, korrapärase kujuga teemante nimetatakse briljantideks ja kasutatakse ehetena.

Hapnikus kuumutamisel põleb teemant süsihappegaasiks (CO_2).

Grafiit on tumehall kristalne nõrga metalse läikega aine. Ta on väga pehme (sõrmeküünega kriimustatav). Kui tõmmata grafiiditükiga üle paberi, siis jääb sinna tume jälg. Sellel põhineb grafiidi kasutamine pliiatsite valmistamisel. Õlis hõõrutud grafiit on väga hea määrdeaine. Õhus kannatab grafiit välja tugevat kuumutamist ja ei oksüdeeru. Sellel põhineb grafiidi ja savi segust tulekindlate tiiglite valmistamine, mida kasutatakse metallide sulatamiseks.

Suured hulgad grafiiti kasutab elektrotehnikatööstus: temast valmistatakse elektroode, näiteks galvaanilistele elementidele, liugkontaktide harjasid jne. Hapnikus võib grafiit põleda süsihappegaasiks (CO_2). Käesoleval ajal valmistatakse söest või koksist kunstlikku grafiiti, mis kvaliteedilt isegi ületab looduslikku.

Süsi. Sütt võib puhtal kujul saada mitmesuguste süsinikuühendite, näiteks suhkru ($C_{12}H_{22}O_{11}$) kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta. Süsi on musta värvusega amorfne aine. On kindlaks tehtud, et süsi on amorfne ainult oma välimuse poolest. Tegelikult aga koosneb ta üliväikestest kristallidest, mida ei näe isegi mikroskoobiga. Niisuguseid aineid nimetatakse varjatult kristalseteks.

On olemas palju söeliike. Kõik nad moodustuvad orgaaniliste ainete lagunemisel ilma õhu juurdepääsuta. Nii saadakse puidusütt, koksi, kondisütt, veresütt jne. Need tooted ei osutu puhtaks süsinikuks, sest nad sisaldavad suuremal või väiksemal määral mitmesuguseid lisandeid. Suurem hulk lisandeid jääb söe põlemisel tuha näol järele. Puhta süsiniku kujuks on tahm, mis eraldub vaigu, tärpentini, mineraalõlide ja teiste süsinikurikaste ainete mittetäielikul põlemisel. Tahma kasutatakse suurtes hulkades mustade värvide, tušši ja lakkide valmistamiseks, kummi täiteainena jne.

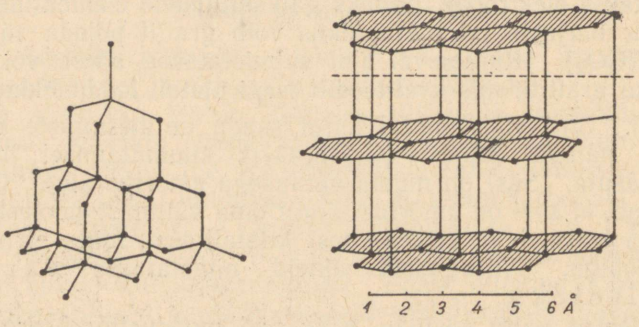
Süsi on väga raskesti sulav aine (tema sulamistemperatuur on umbes 4000° C). Sulanud süsinik muundub jahtumisel grafiidiks.

§ 3. Allotroopianähtus. Paljud elemendid esinevad puhtal kujul erinevate omadustega allotroopsetes teisendites. Näiteks koosnevad gaasid hapnik ja osoon, vaatamata nende suurele erinevusele, ühest ja samast elemendist; väävel esineb mitmesugustes kristallivormides (rombiline ja monokliinne), mis on erinevate füüsiliste ja keemiliste omadustega; fosfor esineb valge ja punase fosforina, süsinik — teemandi, grafiidi ja söe näol jne. Tänapäeval

on kindlaks tehtud, et allotroopia on põhiliselt tingitud kahest põhjusest.

Esimene põhjus seisab selles, et paljude lihtainete allotroopsete teisendite molekulid koosnevad erinevast aatomite arvust (näiteks O_2 — hapnik, O_3 — osoon). Erinevus nende ainete molekulide struktuuris võib olla nende füüsiliste ja keemiliste omaduste järsu erinevuse põhjuseks.

Teine põhjus seisab selles, et üks või teine lihtaine võib kristalluda erinevates kristallivormides (nagu üldse kõik tahked kehad — polümorfisminähtus). Iga vormi iseloomustab aatomite omapärane ruumiline paigutus, s. o. eriline kristallvõre. Joon. 82-a on toodud



Joon. 82-a. Teemandi (vasakul) ja grafiidi (paremal) kristallvõre.

teemandi ja grafiidi kristallvõred (söe kristallstruktuur avaldub ebaselgelt). Teemandi võres asetsevad süsiniku aatomid nii, et tekib eriti püsiv struktuur, mistõttu teemant omab ka erilist kõvadust. Iga C aatom asub korrapärase tetraeedri keskkohas, mille neljas tipus asetsevad teised C aatomid. Grafiidi kristallvõrest selguvad tema libleline struktuur ja pehmus.

Samuti on seletatav ka väävli ja paljude teiste lihtainete allotroopia.

§ 4. Adsorbeerimisvõime. Kui loksutada või soojendada mingisugust värvistatud lahust mõnda aega söega, siis lahus valastub, milles võib kergesti veenduda vedeliku filtrimisel. Süsi neelab värvi. Täpselt samuti neelab süsi ka gaase ja aure. Seda söe omadust nimetatakse adsorbeerimisvõimeks ja nähtust — adsorptsiooniks (ladina keeles „*adsorbere*“ — ligi tõmbama). Mõned andmed söe adsorbeerimisvõime kohta:

Gaas	SO_2	NH_3	H_2S	CO_2	O_2	N_2
1 g sütt adsorbeerib [1] cm^3	380	181	98,9	47,6	8,2	8,0
Gaasi keemistemperatuur (°C)	—10,0	—33,4	—60,2	—78,5	—183	—195,7

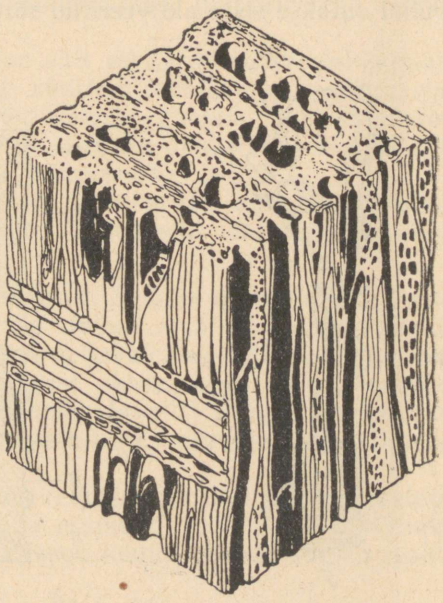
Toodud andmetest selgub, et süsi adsorbeerib paremini kõrgema keemistemperatuuriga gaase, s. o. kergemini veelduvaid gaase.

Gaaside ja aurude adsorbeerimise võime ei ole omane mitte ainult söele, vaid seda omavad kõik tahked kehad. Näiteks õhuga kokkupuutes olevate tahkete kehade välispind on alati kaetud õhukese adsorbeeritud veeauru kihiga, millest vabanemiseks tuleb neid mõnikord isegi kuumutada. Suure adsorbeerimisvõimega on ka muld. Selles veendub kergesti, kui väävelvesiniku lahust loksutada mullaga — lõhn kaob. Mulla adsorbeerimisvõime on suure tähtsusega põllumajanduses. Paljudel juhtudel määrab ta väetamisviisid, -tähtajad jne.

Adsorptsiooninähtuse olemus seisab selles, et tahke keha, nn. adsorbendi pinnale kogunevad adsorbeeritava aine molekulid, moodustades väga õhukese välise kile (arvatavasti ühe molekuli paksuse). Mida suurem on adsorbendi pindala, seda rohkem gaase ja aure on ta suuteline adsorbeerima. Seega oleneb tahkete kehade adsorbeerimisvõime nende pindala suurusest.

Aine peenestamisel kasvab üldpindala. Seepärast on peened pulbrid suurema adsorbeerimisvõimega kui sama aine suured kompaktsed tükid.

Söe suur adsorbeerimisvõime on seoses tema suure poorsusega [2]. Joonisel 83 on kujutatud puidu struktuur (mitu korda suurendatud). Söe saamisel puidust säilib süsinikuskelett ja poorsus suureneb.



Joon. 83. Puidu struktuur (suurendatud).

[1] Temperatuuril 15° C ja rõhul 1 at. Aktiveeritud süsi.

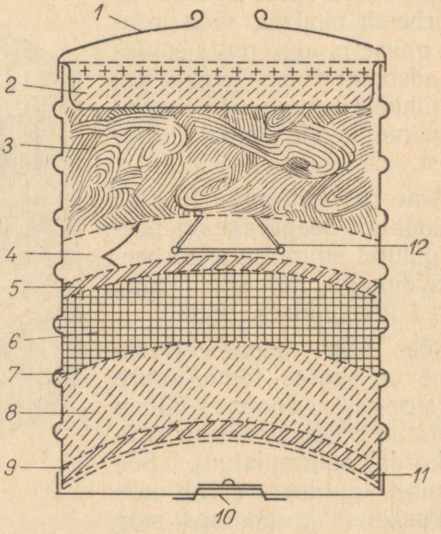
[2] Suure poorsusega seletub ka see fakt, et söetükk ujub veepinnal, kuigi tema erikaal on ühest suurem (umbes 2). Kui aga keeta söetükki kauemat aega vees (kuni vesi on õhu kõikidest tema pooridest välja tõrjunud), vajub süsi põhja.

Süsi, mis on saadud puidu kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta, ei ole küllalt puhas: tema poorid on täidetud kuumutamisjääkidega. Kui kuumutada sellist sütt täiendavalt küllalt kaua ülekuumendatud auru voolus, puhastuvad tema poorid ja ühes söe sisepindala suurenemisega kasvab ka tema adsorbeerimisvõime. Sellist sütt nimetatakse *aktiveeritud* söeks. Kui arvutada 1 g söe üldpindala (võttes arvesse ka kõikide tema pooride sisepindala), saame arvu, mis küünib 300—1000 m^2-ni. Selle suure pindala arvel võib süsi adsorbeerida suured hulgad ainet. Näiteks 10 g aktiveeritud sütt võib adsorbeerida kuni 50 g kloori, mille ruumala on harilikkudes tingimustes umbes 15 liitrit.

Adsorptsiooninähtust kasutatakse tehnikas väga laialdaselt. Aktiveeritud söega adsorbeeritakse õhust hinnaliste vedelikkude (piirituse, bensiini, bensooli jt.) aurusid. Filtrimisega läbi aktiveeritud söe valastatakse taimeõlid, suhkrulahused jne. Viimasel ajal kasutatakse aktiveeritud sütt ka arstiteaduses: mürgistuste puhul antakse sisse aktiveeritud sütt, mis mürgi kiiresti adsorbeerib.



Joon. 84. Gaasitorbik: *1* — kummist näokate; *2* — aknad; *3* — väljahingamisventiil; *4* — voltvoolik; *5* — kurn.



Joon. 85. Gaasikurn (respiraator): *1* — kaas ühes toruavaga; *2* — söepadrunike; *3* — suitsukurn (vatikiht); *4* — metallvõrgud; *5* — marlist vahekiht; *6* — keemiline adsorbent; *7* — marlist vahekiht; *8* — aktiveeritud söe kiht; *9* — marlist kiht; *10* — sissehingamisventiil; *11* — võrk; *12* — vedru.

Aktiveeritud söe omadus, adsorbeerida õhust mürgiseid aurusid ja gaase, omab suurt tähtsust gaasikaitsetehnikas. Hingamisteede ja silmade kaitseks kasutatakse gaasitorbikuks nimetatud seadet. See koosneb kummist näokattest ja metallkarbist — gaasikurnast (respiraatorist) (joon. 84). Joonisel 85 on kurn kujutatud lõikes. Kurn sisaldab aktiveeritud söe kihi, keemilise adsorbendi kihi ja vatist tolmufiltri. Keemilise ründeaine peamine hulk adsorbeeritakse aktiveeritud söe poolt. Söe poolt nõrgalt adsorbeeritavad ained lagunevad keemiliselt järgmises kihis (keemiline adsorbent). Keemiline adsorbent kujutab endast mingisugust poorset ainet (tsementi, diatomiiti), mis on läbi immutatud leelisega ja kaaliumpermanganaadiga ($KMnO_4$). Tahked (tolmutaolised) ained, mida ei pea kinni ei süsi ega keemiline adsorbent, peetakse kinni vatikihis (tolmufiltris).

Erikonstruktsiooniga gaasitorbikuid kasutatakse tööstustes, kus õhku satuvad mürgised gaasid ja aurud või tolmutaolised ained (näiteks põllumajandustaimede tolmutamisel mürkainetega lennukeilt).

Edasi kasutatakse aktiveeritud sütt veel lämmastik-vesinikgaasi segu puhastamiseks ammoniaagi sünteesi puhul, joogivee puhastamiseks, mõningate tehnilise tähtsusega gaaside puhastamiseks lisanditest, suhkru rafineerimiseks, piirituse puhastamiseks puskariõlidest ja lõpuks katalüsaatorina mitmetes tööstustes.

Peale söe kasutab käesoleva aja tehnika veel teisi suure aktiivsusega adsorbente, näiteks nn. silikageeli, aktiveeritud savi, mulda jne.

§ 5. Süsiniku keemilised omadused. Süsinik on metalloid. Tema järjekorranumber on 6. Süsiniku aatom sisaldab 4 valentselektroni, mistõttu süsinik on ühendites neljavalentne. Harilikul temperatuuril on süsinik väikese keemilise aktiivsusega. Temperatuuri tõusuga suureneb tema aktiivsus märgatavalt. Kõrgel temperatuuril annab süsinik rea ühendeid metallidega, vesinikuga, väävliga ja teiste elementidega.

Süsinik on võrdlemisi aktiivne redutseerija. Kõrgel temperatuuril redutseerib ta paljud metallide oksüüdid metallideks. Näiteks seatina(II)oksüüdi (PbO) ja söe segu kuumutamisel kulgeb reaktsioon

$$PbO + C = Pb + CO$$

metallilise seatina eraldumisega. Söe redutseerivaid omadusi kasutatakse metallide tootmisel maakidest.

Metallidega annab süsinik ühendeid, mida nimetatakse *karbiideks*, näiteks kaltsiumkarbiid (CaC_2), alumiiniumkarbiid

(Al_4C_3) jt. Suurima tähtsusega on kaltsiumkarbiid. Kuumutades elektriahjus kõrgel temperatuuril (3000° C) söe ja kaltsiumoksüüdi segu, saadakse kaltsiumkarbiid. Reaktsiooni võrrand on:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO - 110 \text{ kcal}$$

Kaltsiumkarbiidi reageerimisel veega tekib atsetüleengaas (C_2H_2):

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca_2H_2 + Ca(OH)_2 + 139 \text{ kcal}$$

Atsetüleen põleb eripõletites (nn. karbiidilampides) heleda valgustava leegiga. Sellel põhines kaltsiumkarbiidi kasutamine auto- ja jalgrattalaternates. Edasi kasutatakse CaC_2 atsetüleeni-hapnikuleegi saamiseks.

Räniga moodustab süsinik karborundi (SiC) — musta kristalse aine, mis kõvaduselt läheneb teemandile (kriimustab klaasi). Kasutatakse tulekindla materjalina ja käiaketaste valmistamiseks.

Kui juhtida väävliauru üle hõõguva söe, tekib väävelsüsinik (CS_2):

$$C + 2S = CS_2 - 15 \text{ kcal}$$

Puhas väävelsüsinik on värvuseta vedelik, kuid seismisel läheb kollaseks ja omandab vastiku lõhna. Keemistemperatuur 46° C. Väävelsüsinik on mürgine ja väga tuleohtlik, mispärast temaga töötamisel peab olema ettevaatlik.

Väävelsüsinikku kasutatakse lahustina paljudes tööstustes. Põllumajanduses kasutatakse teda võitluses suslikutega ja kahjurite hävitamiseks aitades ning ladudes.

Vesinikuga moodustab süsinik rea ühendeid, milledest nimetame metaani (soogaas, CH_4), etüleeni (C_2H_4) ja atsetüleeni (C_2H_2), mis on põlevad gaasid. Süsiniku ja vesiniku ühendeid nimetatakse süsivesinikeks. Neid käsitletakse orgaanilises keemias.

Metaani vesinikku on võimalik kas osaliselt või täielikult asendada klooriga, kusjuures tekivad niinimetatud metaani kloorderivaadid. Neist nimetame kloroformi ($CHCl_3$) ja süsiniktetrakloriidi (CCl_4). Kloroform on magusa lõhnaga vedelik, erikaaluga 1,5. Kasutatakse arstiteaduses uimastusainena. Tetrakloorsüsinik on mittepõlev vedelik. Kasutatakse rasvade, vaikude, lakkide, kautšuki jt. lahustina.

Hapnikuga moodustab süsinik mitu ühendit. Käsitleme nendest kahte: süsinikoksüüdi ehk vingugaasi (CO) ja süsinikdioksüüdi ehk süsihappegaasi (CO_2).

§ 6. Süsinikoksüüd. Laboratooriumis saadakse väiksemad hulgad süsinikoksüüdi (CO) soojendatud kontsentreeritud väävelhappe toimel oblikhappest ($H_2C_2O_4$), mis laguneb võrrandi kohaselt:

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO$$

(väävelhape osutub selles reaktsioonis ainult vee sidujaks). Süsinikoksüüd tekib samuti süsinikuühendite põlemisel hapniku (või õhu) puudujäägiga või süsinikdioksüüdi juhtimisel üle hõõguva söe:

$$C + CO_2 = 2CO - 38{,}4 \text{ kcal}$$

Süsinikoksüüd on värvuseta, lõhnata ja vees vähe lahustuv äärmiselt mürgine gaas. Väikesed hulgad CO, mis on sattunud õhku, põhjustavad peapööritust ja iiveldust. 0,3% CO-d sisaldava õhu sissehingamine võib kiiresti esile kutsuda surma. Süsinikoksüüdi mürgisus on tingitud asjaolust, et ta moodustab vere hemoglobiiniga püsiva ühendi, mille tõttu veri kaotab kudedele hapniku edasiandmise võime.

Süsinikoksüüd põleb sinaka leegiga, eraldades suurt soojushulka:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 136 \text{ kcal}$$

Seetõttu kasutatakse tehnikas CO-d gaasilise kütusena. Kõrgel temperatuuril ühineb süsinikoksüüd väga energiliselt hapnikuga, redutseerides sel puhul mõnede metallide oksüüde, näiteks:

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

Seda CO omadust kasutatakse metallurgias metallide saamiseks nende oksüüdidest.

Süsinikoksüüd ühineb väävliga, klooriga ja teiste elementidega. Näiteks moodustab ta klooriga fosgeeni ($COCl_2$) — mürgise aine. Fosgeeni kasutatakse sünteetiliste värvide valmistamisel. Omab sõjalist tähtsust.

Süsinikoksüüd (CO) on indiferentne (ükskõikne) oksüüd: temale ei vasta ükski hape [1].

[1] On teatud põhjusi vaadelda süsinikoksüüdi sipelghappe anhüdriidina:

$$\underset{\text{sipelghape}}{HCOOH} - H_2O = \underset{\text{sipelghappe anhüdriid}}{CO}$$

§ 7. Süsinikdioksüüd. Süsinikdioksüüd ehk süsihappegaas tekib väga mitmesuguste protsesside puhul: põlemisel, hingamisel, käärimisel, mädanemisel jne.

Õhk sisaldab ruumalaliselt keskmiselt 0,03% CO_2. Tähendab, 10 000 liitrit õhku sisaldab ainult 3 liitrit CO_2. Vaatamata väikesele sisaldusele õhus on CO_2 osa bioloogilistes protsessides hiiglasuur. Taimed elatuvad õhu süsihappegaasist. Veest ja süsinikust (mida taimed eraldavad CO_2-st) moodustavad nad elutegevuse protsessis tähtsaid ühendeid: tärklist, tselluloosi, suhkrut, rasva ja samuti ka valke (teiste elementide osavõtul).



Joon. 86. Katse kasvatada peete süsihappegaasiga rikastatud õhus: *a* — rikastamata; *b* — nõrgalt rikastatud; *c* — tugevamini rikastatud.

Õhus sisalduv 0,03% ei rahulda täielikult taimede süsinikuvajadust ja kogu taimestik (sealhulgas ka kultuurtaimestik) kannatab teatud määral süsinikupuuduse all. Seetõttu kerkis üles probleem rikastada õhku kunstlikult süsihappegaasiga (õhu „väetamine"). Selles suunas teostatud katsed näitasid, et õhu CO_2-sisalduse tõstmisega suureneb ka viljasaak (kahekordistub, mõnikord isegi kolmekordistub). Näiteks on joonisel 86 toodud ühe katse tulemused peediga.

Süsihappegaasil on õhus veel teine väga tähtis osa. Päike kiirgab Maa peale määratu hulga soojusenergiat. Suure osa sellest energiast (umbes 40%) peegeldab atmosfäär tagasi maailmaruumi. Nagu selgub, oleneb päikese tagasipeegelduva soojusenergia hulk atmosfääri CO_2-sisaldusest: mida rohkem on õhus CO_2, seda vähem soojust peegeldub atmosfäärilt tagasi (seoses CO_2 omadusega hästi

adsorbeerida soojuskiiri). Arrheniuse arvutuste põhjal tõuseks Maa keskmine temperatuur kahekordselt, kui õhu CO_2-sisaldus suureneks neljakordselt.

Laboratooriumis saadakse süsinikdioksüüdi marmorist soolhappe toimel:

$$\underset{\text{marmor}}{CaCO_3} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Reaktsioon kulgeb kergesti ka harilikul temperatuuril. Seetõttu võib CO_2 saamiseks kasutada sama seadist, mida kasutati vesiniku saamiseks (tavaliselt kasutatakse Kipp'i aparaati). Tehnikas saadakse süsinikdioksüüdi mõnede tööstuslikkude protsesside kõrvalsaadusena, näiteks lubjakivi või marmori põletamisel kustutamata lubjaks (CaO):

$$\underset{\text{paekivi}}{CaCO_3} = \underset{\substack{\text{kustu-}\\\text{tamata}\\\text{lubi}}}{CaO} + CO_2$$

Süsinikdioksüüd tekib kõrvalainena ka tööstustes, mis on seotud käärimisprotsessidega (õlletööstus, leivatööstus jne.).

Süsinikdioksüüd on värvuseta, kergelt hapuka maitsega, õhust $1\frac{1}{2}$ korda raskem gaas (teda on võimalik nagu vett ümber valada). Temperatuuril 15° C ja 52,1 at rõhul ta veeldub. Kiirel aurustumisel muutub vedel CO_2 tahkeks lumetaoliseks massiks, mis sublimeerub temperatuuril —78,5° C (muundub otsekohe gaasiks, vältides vedelat olekut). Tahke süsinikdioksüüd lahustub eetris.

Tahket süsinikdioksüüdi kasutatakse „kuiva jää" nimetuse all kiiresti riknevate toiduainete jahutamiseks.

Kuiva jää eelis seisab selles, et ta annab väga madalat temperatuuri ja aurustumisel ei tekita mingisugust vedelikku. Seetõttu kasutatakse kuiva jääd väga laialdaselt raudteetranspordis spetsiaalsetes isotermilistes vagunites liha, kala ja teiste kiiresti riknevate toiduainete veol.

Süsinikdioksüüd ei võimalda põlemist ega hingamist. Põlev küünal, asetatuna CO_2-ga täidetud purki, kustub. Süsinikdioksüüd on püsiv ühend. Teda lagundavad ainult mõned metallid (leelismetallid, magneesium). Põlema süüdatud magneesiumlint jätkab süsinikdioksüüdis põlemist CO_2 hapniku arvel, kusjuures eraldub süsinik:

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

Süsinikdioksüüdi lahustuvus vees on suhteliselt väike: 1 ruumala vett lahustab temperatuuril 0° C 1,7, temperatuuril 20° C aga 0,9 ruumala CO_2.

Saadud lahus on happelise reaktsiooniga ja kujutab enesest nõrka süsihapet (H_2CO_3), mis tekib võrrandi kohaselt:

$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3$$

Järelikult süsinikdioksüüd on oma keemiliste omaduste poolest süsihappe anhüdriid.

Süsinikdioksüüdi turustatakse terassilindrites mahutavusega 10, 20 ja 30 kg CO_2. Teda kasutatakse gaseeritud vee ja mitmesuguste kihisevate jookide valmistamiseks. Vesi küllastatakse rõhu all süsinikdioksüüdiga (CO_2 lahustuvus suureneb sel puhul vastavalt Henry-Daltoni seadusele). Niiviisi täidetud pudeli avamisel eraldub liigne CO_2, pannes vedeliku vahutama. Edasi kasutatakse süsinikdioksüüdi õlletööstuses, suhkrutööstuses, Solvay menetlusel sooda valmistamisel. Suuri hulki süsinikdioksüüdi kasutatakse lämmastikväetise karbamiidi [$CO(NH_2)_2$] valmistamiseks.

Tuletame meelde, et süsinikdioksüüdi olemasolu võib tõestada lubjaveega: kui juhtida läbi lubjavee CO_2 vool, muutub lubjavesi vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi tekkimise tõttu sogaseks vastavalt võrrandile

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

§ 8. Süsihape ja tema soolad (karbonaadid). Süsihape tekib, nagu ülal tähendatud, CO_2 lahustumisel vees. Kuid saadud happe kontsentratsioon on väga väike. Lahuse 1 liiter sisaldab temperatuuril 4° C umbes 0,38 g CO_2 ja ainult 0,6% sellest CO_2 hulgast ühineb veega süsihappeks (H_2CO_3).

Süsihappel on (kuigi nõrgal määral) hapete iseloomulikud omadused.

Süsihape on ebapüsiv ühend; ta võib püsida ainult väga nõrkades vesilahustes; katsel saada kontsentreeritumat hapet laguneb ta võrrandi järgi:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$

Süsihappe soolad on püsivamad ja neid leidub puhtal kujul. Kahealuselise happena annab süsihape hapusid soolasid (vesinikkarbonaate) ja keskseid (normaalseid) soolasid (karbonaate), näiteks:

$NaHCO_3$ — naatriumvesinikkarbonaat;
Na_2CO_3 — naatriumkarbonaat;
$Ca(HCO_3)_2$ — kaltsiumvesinikkarbonaat;
$CaCO_3$ — kaltsiumkarbonaat jne.

Kõikidest karbonaatidest on vees lahustuvad ainult ammooniumja leelismetallide karbonaadid.

Hapete toimel karbonaadid lagunevad, eraldades süsinikdioksüüdi. Näiteks:

1) soolhappe toimel soodasse (naatriumkarbonaadisse, Na_2CO_3) tekib süsihape võrrandi kohaselt:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$$

2) mittepüsiva ühendina laguneb süsihape võrrandi järgi:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

Liites mõlemad võrrandid saame:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Na^{\cdot} + CO_3'' + 2H^{\cdot} + 2Cl' = 2Na^{\cdot} + 2Cl' + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + CO_2\uparrow \qquad (1)$$

Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka teiste karbonaatidega, näiteks:

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$PbCO_3 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + CO_2\uparrow \text{ jne.}$$

Kõik need reaktsioonid on avaldatavad ühe ja sama ülaltoodud ioonilise võrrandiga (1).

Süsinikdioksüüdi eraldumine hapete toimel on kõikide karbonaatide iseloomulik tunnus.

Süsihappe hapud soolad (vesinikkarbonaadid) tekivad, kui süsinikdioksüüdi on liialt. Näiteks kui juhtida CO_2 läbi lubjavee [$Ca(OH)_2$], sadestub algul välja kaltsiumkarbonaat:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Edasisel CO_2 läbijuhtimisel kaob sade, kuna tekib vees lahustuv kaltsiumvesinikkarbonaat:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

Vesinikkarbonaadid on ebapüsivad ühendid: kuumutamisel lagunevad nad karbonaatideks, eraldades vett ja süsinikdioksüüdi, näiteks:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Süsihappe soolasid (karbonaate ja vesinikkarbonaate) kasutatakse väga laialdaselt, eriti naatriumkarbonaati (Na_2CO_3, sooda) ja naatriumvesinikkarbonaati ($NaHCO_3$, söögisooda).

Naatriumkarbonaati (soodat) sisaldab meretaimede tuhk, kust teda varemalt ka toodeti. Samuti leidub soodat lahustunud olekus mõnede järvede (soodajärvede) vees. NSV Liidus leidub suure soodasisaldusega järvi Siberis (Kulundini stepp Taga-Baikalis). Käesoleval ajal kasutatakse neid tööstuslikult. Peamine hulk soodat aga toodetakse tehastes.

Tuntakse kahte sooda tööstusliku tootmise põhilist menetlust — Leblanc'i (loe: löblaan) ja Solvay (loe: solvei) menetlust. Käesoleval ajal on suurema tähtsuse omandanud Solvay menetlus. Peale selle omandab viimasel ajal järjest suurenevat tähtsust sooda tootmise elektrokeemiline menetlus.

Solvay (1865) menetlusel valmistatakse soodat järgmiselt: küllastatud naatriumkloriidi lahusesse juhitakse esiteks ammoniaaki ja seejärel süsinikdioksüüdi. Tekib raskesti lahustuv sool — naatriumvesinikkarbonaat ($NaHCO_3$). Protsessi järkjärguline kulgemine on järgmine:

a) süsinikdioksüüd moodustab veega süsihappe (H_2CO_3):

$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3$$

b) ammoniaak moodustab veega ammooniumhüdroksüüdi:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

c) ammooniumhüdroksüüd moodustab süsihappe liiaga hapu soola — ammooniumvesinikkarbonaadi (NH_4HCO_3):

$$NH_4OH + H_2CO_3 = NH_4HCO_3 + H_2O$$

d) ammooniumvesinikkarbonaadi ja naatriumkloriidi vahel toimub vahetusreaktsioon:

$$\underset{\text{ammooniumvesinikkarbonaat}}{NH_4HCO_3} + NaCl = \underset{\text{naatriumvesinikkarbonaat}}{NaHCO_3} + \underset{\text{ammooniumkloriid}}{NH_4Cl}$$

Tekkinud naatriumvesinikkarbonaat on vähese lahustuvusega ja seetõttu eraldatakse teda filtrimisega. Kõrvalproduktina saadud ammooniumkloriidi kasutatakse kas lämmastikväetisena või temast valmistatakse ammoniaaki, mis läheb uute soodahulkade valmistamiseks.

Naatriumvesinikkarbonaat muutub kuumutamisel karbonaadiks võrrandi kohaselt:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Seda operatsiooni nimetatakse „kaltsineerimiseks" ja saadud toodet kaltsineeritud soodaks. Kaltsineerimisel kõrvalproduktina eralduvat süsinikdioksüüdi kasutatakse uuesti samas tööstuses.

Sooda tootmine Leblanc'i (1791) menetlusel toimub naatriumsulfaadi, söe ja lubjakivi segu kuumutamisega.

a) Süsi, reageerides naatriumsulfaadiga, muudab viimase naatriumsulfiidiks:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

b) naatriumsulfiidi ja lubjakiviga toimub vahetusreaktsioon:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Vees raskesti lahustuvat CaS võib peale saadud massi töötlemist veega eraldada filtrimise teel. Soodat (Na_2CO_3) sisaldavat filtraati aurustatakse kuiva toote saamiseni.

Et Kara-Bogaz-Goli hiiglasuured naatriumsulfaadi tagavarad asuvad võrdlemisi lähedal söebaasile, võib NSV Liidus Leblanc'i menetlus praktilist kasutamist leida.

Sooda valmistamise elektrokeemilise viisi olemus seisab alljärgnevas. Lahuses olev naatriumkloriid (NaCl) lagundatakse elektrivoolu poolt naatriumhüdroksüüdiks ja klooriks:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

Tekkinud naatriumhüdroksüüdi lahusesse juhitakse süsinikdioksüüd. Moodustub naatriumvesinikkarbonaat:

$$2NaOH + 2CO_2 = 2NaHCO_3$$

Eraldatud kuiva naatriumvesinikkarbonaadi kuumutamisel saadakse kaltsineeritud sooda (nagu Solvay menetlusel):

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Vesilahustest kristallub sooda kristallhüdraadina, mille koostis on $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; seega sisaldab kristallsooda ligi 63% vett. Kuumutamisel muutub kristallsooda veevabaks (kaltsineeritud) soodaks (Na_2CO_3).

Soodat kasutatakse väga suurel määral klaasi-, seebi-, paberi- ja värvimistööstuses ning koduses majapidamises jne.

Naatriumvesinikkarbonaat ($NaHCO_3$, söögisooda) on peenike valge pulber. Lahustuvus vees märgatavalt väiksem kui naatriumkarbonaadil. Naatriumvesinikkarbonaadi vesilahuse või kuiva soola soojendamisel laguneb $NaHCO_3$ võrrandi kohaselt:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Naatriumvesinikkarbonaati tarvitatakse rohkesti arstiteaduses, leivatööstuses (taina kobestamisel), villa ja siidi pesemisel jne.

Teistest süsihappe sooladest nimetame:

1. Kaaliumkarbonaat (K_2CO_3); tehniline nimetus — potas. Vesilahustest kristallub kristallhüdraadina $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$. Tavaline preparaat on veevaba sool. Potas on hügroskoopsem ja vees paremini lahustuv kui sooda.

Potast leidub lambahigis ja taimede tuhas. Päevalilletuhk sisaldab näiteks kuni 55% K_2CO_3.

Potast kasutatakse klaasi- ja värvimistööstuses ning seebitööstuses vedela (rohelise) seebi saamisel jne.

2. Kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$) — looduses väga levinud kriidi, marmori ja lubja- ehk paekivi näol. Kriiti kasutatakse maalrivärvina, kiti valmistamiseks, lihvimispulbrina, lubja valmistamiseks, klaasi- ja paberitööstuses, hambapulbri valmistamiseks jne. Marmorit kasutatakse skulptuurtöödel, ehitustel (seinakattena), CO_2 saamiseks laboratooriumides jne. Lubjakivi kasutatakse ehitusmaterjalina, väetisena (mulla lupjamine), suurtes hulkades lubja (CaO) saamiseks. Kaltsiumkarbonaati leidub mullas (mõnedes leetmuldades aga väga vähesel määral).

3. Dolomiiti ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) kasutatakse ehitusmaterjalina ja metallurgias.

4. Mergel on suure savisisaldusega (25—30%) lubjakivi. Kasutatakse tsemendi tootmiseks ning samuti ka lubiväetisena (mulla mergeldamine).

5. Magneesiumkarbonaat ($MgCO_3$) esineb looduses mineraal magnesiidina. Kasutatakse metallurgias, tulekindlate toodete valmistamiseks, tekstiiltööstuses.

6. Baariumkarbonaat ($BaCO_3$) esineb looduses mineraal viteriidina. Kasutatakse fajansitööstuses ja samuti baariumisoolade valmistamiseks.

7. Seatinavalge [$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$] (aluseline sool) — valge värv.

8. Aluseline vask(II)karbonaat. Leidub looduses mineraal malahhiidina koostisega $Ca(OH)_2 \cdot CuCO_3$. Malahhiiti tükkides kasutatakse seinte katmiseks, vaaside valmistamiseks jne. Peenike malahhiitpulber leiab kasutamist rohelise värvina.

§ 9. Soolade hüdrolüüs. Naatriumkarbonaat (Na_2CO_3) on keskne sool. Ta ei sisalda ei vesiniku- ega hüdroksüül-ioone. Lähtudes naatriumkarbonaadi koostisest võiks oodata, et tema vesilahus on neutraalse reaktsiooniga. Tegelikult aga on naatriumkarbonaadi vesilahus leelisese reaktsiooniga. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seletab seda nähtust järgmiselt.

Naatriumkarbonaat dissotsieerub vesilahuses võrrandi järgi:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CO_3''$$

Lahuses olevad ioonid $Na^{\cdot}$ ja CO_3'' reageerivad ioonidega $H^{\cdot}$ ja OH', mis tekivad vee ioniseerumise tulemusena ($2H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2OH'$), kusjuures moodustuvad süsihape (H_2CO_3) ja naatriumhüdroksüüd (NaOH):

$$2H^{\cdot} + CO_3'' = H_2CO_3$$
$$2Na^{\cdot} + 2OH' = 2NaOH$$

Hüdrolüüsi reaktsiooni molekulaarvõrrand:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2NaOH$$

Süsihape on nõrk hape, dissotsieerub väga vähesel määral.

Seetõttu on dissotsieerumise tulemusena tekkinud vesinikuioonid võrdlemisi tugevasti seotud H_2CO_3 molekulides. Samal ajal ei seondu hüdroksüül-ioonid OH' peaaegu üldse naatriumhüdroksüüdi (NaOH) molekulides, sest et NaOH hästi dissotsieerub. Selle tulemusena esineb Na_2CO_3 vesilahuses vabade hüdroksüül-ioonide hulgaline ülekaal vabade vesiniku ioonide suhtes, millega seletub ka naatriumkarbonaadi leelisene reaktsioon.

Analoogilist nähtust täheldatakse ka teistel süsihappesooladel.

Lahustunud soola reageerimist veega, mille tulemusena muutub keskkonna reaktsioon, nimetatakse h ü d r o l ü ü s i k s.

Naatriumkarbonaadi ja vee vahelise reaktsiooni vaatlemine näitab, et hüdrolüüs on oma olemuselt neutraliseerumisreaktsioonile vastupidine protsess. Hüdrolüüsi saadusteks on leelis ja hape. Olenevalt nende suhtelisest tugevusest (keemilisest aktiivsusest) nihkub keskkonna reaktsioon kas suurema happesuse või suurema leelisuse poole. Seejuures on neli võimalust:

1. Hüdrolüüsi tulemuseks on tugev, hästi ioniseeruv hape ja nõrk alus. Näiteks raud(III)kloriidi hüdrolüüs:

$$FeCl_3 + 3HOH = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Tekkinud alus [raud(III)hüdroksüüd] on nõrk ja raskesti lahustuv. Vabu hüdroksüül-ioone — leeliseste omaduste kandjaid — on lahuses vähe. Teiselt poolt on HCl tugev, hästi ioniseeruv hape. Seetõttu on lahuses tunduvalt rohkem vabu vesiniku ioone — happeliste omaduste kandjaid. Selle tulemusena omab raud(III)-kloriidi vesilahus happelist reaktsiooni.

2. Hüdrolüüsi tulemuseks on nõrk hape ja tugev alus. Näide: eelvaadeldud naatriumkarbonaadi hüdrolüüsi juhtum, mille lahusel on leelisene iseloom. Analoogiliselt on ka kaaliumtsüaniidi lahusel leelisene iseloom:

$$KCN + HOH = KOH + HCN$$

Kaaliumhüdroksüüd on tugev, hästi dissotsieeruv leelis, kuna tsüaanvesinikhape on nõrk hape (tema elektrolüütilise dissotsiatsiooni astme mõttes).

3. Hüdrolüüsi tulemuseks on nõrk hape ja nõrk alus. Näide: alumiiniumsulfiidi hüdrolüüs:

$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Sel juhul nihkub keskkonna reaktsioon väheselt. Kuid nihkumise suuna määrab happe ja aluse suhteline tugevus (ioniseerumisaste). Vaadeldud näidetes nihkub keskkonna reaktsioon happesuse suurenemise poole (H_2S mõju).

4. Hüdrolüüsi tulemuseks on tugev hape ja tugev alus, nagu näiteks naatriumkloriidi hüdrolüüsil:

$$NaCl + HOH = NaOH + HCl$$

Reaktsioonil tekkinud naatriumhüdroksüüd ja soolhape dissotsieeruvad täielikult, sest et nende elektrolüütide kontsentratsioon on väga väike. Seetõttu ei muutu lahuses $H^{\cdot}$- ja OH'-ioonide kontsentratsiooni suhe, ta jääb samaks nagu puhtas vees. Järelikult ei täheldata käesoleval juhul keskkonna reaktsiooni nihkumist ja naatriumkloriidi lahusel on neutraalne reaktsioon.

Esitatust järgneb, et hüdrolüüsuvad nõrkade hapete ja tugevate aluste soolad (näiteks Na_2CO_3, $NaC_2H_3O_2$, KCN jt.), tugevate hapete ja nõrkade aluste soolad (näiteks $FeCl_3$, $BiCl_3$, $CuSO_4$, NH_4Cl jt.) ning nõrkade hapete ja nõrkade aluste soolad [näiteks Al_2S_3, $(NH_4)_3AlO_3$, $(NH_4)_2SiO_3$ jt.], kuna tugevate hapete ja tugevate aluste soolad (näiteks NaCl, KJ, $MgSO_4$ jt.) ei hüdrolüüsu.

Hüdrolüüs on, nagu tähendatud, neutraliseerumisele vastupidine reaktsioon. Järelikult võib öelda, et nõrga happe reageerimisel tugeva alusega või tugeva happe reageerimisel nõrga alusega või nõrga happe reageerimisel nõrga alusega ei kulge neutraliseerumisreaktsioon lõpuni. Ainult tugevate hapete reageerimisel tugevate alustega kulgeb neutraliseerumisreaktsioon lõpuni ja tekkinud lahus ei ilmuta ei happelisi ega leelisesi omadusi.

§ 10. Vee karedus. Looduslikku vett, mis sisaldab tunduval määral teatud kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid ($Ca^{\cdot\cdot}$- ja $Mg^{\cdot\cdot}$-ioone), nimetatakse k a r e d a k s. Vett, mis sisaldab neid soolasid vähesel määral või ei sisalda üldse, nimetatakse p e h m e k s. Pinnase (maa-alused) veed muutuvad karedaks maakera koores esinevate kaltsiumi- ja magneesiumisoolade $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ jt. toimel.

Kips ($CaSO_4$) lahustub vahetult vees vähesel määral, muutes vee karedaks. Kaltsium- ja magneesiumkarbonaadi lahustumine toimub pinnase CO_2 osavõtul, kusjuures lahustumatud karbonaadid muunduvad osaliselt lahustuvateks vesinikkarbonaatideks järgmiste võrrandite kohaselt:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$
$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2$$

Moodustunud vesinikkarbonaadid $Ca(HCO_3)_2$ ja $Mg(HCO_3)_2$ lahustuvad ja muudavad pinnase- ja põhjavee karedaks.

Maa-aluste vete karedus kahaneb nende kiirel ja suureneb nende aeglasel liikumisel.

Kaltsiumi- ja magneesiumisoolad, olenevalt koostisest, annavad veele kahesugust karedust:

1) kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaat [$Ca(HCO_3)_2$ ja $Mg(HCO_3)_2$] on ebapüsivad ühendid, nad lagunevad soojendamisel:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2$$

Tekkinud kaltsium- ja magneesiumkarbonaat sadestuvad põhja- ja selletaoliste vete keetmisel. Sealjuures kaob vesinikkarbonaatidest tingitud karedus. Seetõttu nimetatakse kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadist tingitud karedust m ö ö d u v a k s ehk b i k a r b o n a a t s e k s kareduseks. Järelikult mööduv karedus on kõrvaldatav vee lihtsa keetmisega.

2) Karedust, mis on tingitud vees lahustunud kaltsium- ja magneesiumsulfaadist ($CaSO_4$ ja $MgSO_4$), nimetatakse j ä ä v a k s, sest see pole vee keetmisega kõrvaldatav. Vee jääva kareduse kõrvaldamiseks kasutatakse erimenetlusi (lähemalt edaspidi).

Mööduv ja jääv karedus moodustavad kokku vee ü l d i s e kareduse.

Vee karedust avaldatakse kareduskraadides. Selleks arvutatakse kõik vees lahustunud olekus olevad kaltsiumi- ja magneesiumisoolad ümber ekvivalentsele CaO hulgale ja näidatakse, mitu milligrammi CaO sisaldub 100 cm^3 vees. Seega, 1° karedust vastab 10 mg CaO-le 1 liitris vees.

Teiste vee karedust põhjustavate soolahulkade avaldamine kareduskraadides toimub allpool toodud arvude abil.

Ühele kareduskraadile vastav soolahulk milligrammides ühe liitri vee kohta:

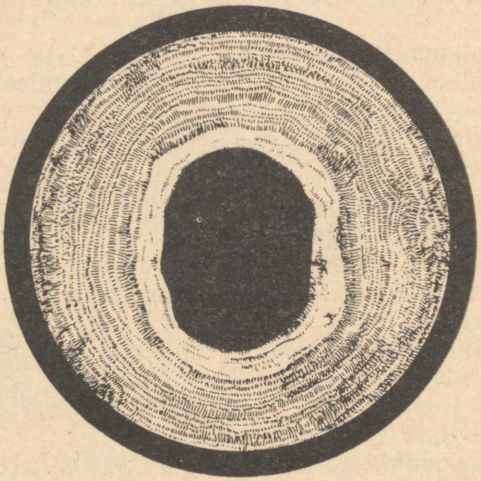
CaO	10 mg	$MgCl_2$	17,0 mg
MgO	7,14 „	$MgSO_4$	21,4 „
$CaSO_4$	24,3 „	$Ca(HCO_3)_2$	29,0 „
$CaCl_2$	19.8 „	$Mg(HCO_3)_2$	26,0 „

Looduslik vesi jaguneb kareduse järgi mitmesse rühma. Vett loetakse pehmeks, kui tema karedus ei ületa 8°. Kui vee üldine karedus on 8—10°, siis nimetatakse teda keskmise karedusega veeks. Karedal veel on 16 kuni 24°. Kui vee karedus on suurem kui 24°, siis nimetatakse teda ülikaredaks.

Vee karedus on ebasoovitav nähtus. Töötamisel kareda veega kattuvad aurukatelde seinad katlakiviga. Et viimane on halb soojusejuht, siis suureneb seetõttu ka kütusetarvidus [1]. Peale selle soo-

[1] Katlakivikiht paksusega 1,5 mm suurendab kütusetarvidust 15% võrra, paksusega 6 mm — 50% võrra ja paksusega 12 mm — 150% võrra.

dustab katlakivi seinte läbisöövitust (korrosiooni), mis võib põhjustada kardetavaid katlalõhkemisi. Töötamisel kareda veega võivad traktorite ja autode radiaatorite torud täituda katlakiviga, mille tõttu radiaatorid muutuvad kasutamiskõlbmatuks.



Joon. 87. Katlakiviga toru lõikes. Vl. R. Viljams'i järel.

Joon. 87 on kujutatud lõikes katlakiviga täitunud toru. Kareda veega vahutab seep halvasti; ta moodustab karedas vees olevate kaltsiumi ja magneesiumi ioonidega lahustumatu ühendi, mis helvetena tõuseb vee pinnale. Edasi ei kee karedas vees pehmeks liha ja aedvili, temas on halb keeta teed jne. Ka joogiks on väga kare vesi kõlbmatu.

Vee karedust vähendatakse mitmel viisil. Tihti kasutatakse vee kareduse vähendamiseks või, nagu öeldakse, vee pehmendamiseks keemilisi meetodeid. Katlakivi vähendamiseks lisatakse veele erilisi aineid, mida nimetatakse veepehmendajateks. Üheks parimaks veepehmendajaks on naatriumfosfaat (Na_3PO_4), mis pehmendab vett, sadestades välja kaltsiumi ja magneesiumi ioonid järgmiste võrrandite kohaselt:

$$3Ca^{\cdot\cdot} + 2PO_4''' = Ca_3(PO_4)_2\downarrow$$

$$3Mg^{\cdot\cdot} + 2PO_4''' = Mg_3(PO_4)_2\downarrow$$

Peale selle kattub katlasein naatriumfosfaadi esinemisel toitevees raud(III)fosfaadi kilega, mis kaitseb teda läbisöövituse (korrosiooni) eest. Katlakivi ärahoidjana kasutatakse ka peenestatud (tuhandikkudeni millimeetrist) grafiiti. Katlakivi moodustab grafiidipulbriga helbeid ega sadestu katla seintele.

Mõjuv ja odav on vee pehmendamine soodalubjaga. Selleks kasutatakse soodat (Na_2CO_3) ja kustutatud lupja [$Ca(OH)_2$], mis reageerivad järgmiselt:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Analoogiliselt reageerivad nad ka magneesiumi sooladega. Kaltsium- ja magneesiumkarbonaat sadestuvad sel puhul välja, mille tulemusena vesi pehmeneb.

Vee pehmendamiseks kasutatakse veel nn. *permutiite*, mis kunstlikult on saadud kaoliini[1] (3 osa), kvartsi (6 osa) ja sooda (12 osa)[2] kokkusulatamisel. Sulam peenestatakse 0,5—1 mm suurusega tükikesteks ja teda kasutatakse sel kujul permutiitliiva nimetuse all. Kareda vee filtrimisel läbi permutiidi seob viimane vees olevad kaltsiumi ja magneesiumi ioonid, andes vastu naatriumi ioone. Skemaatiliselt võib seda protsessi kaltsiumisoolade kohta kujutada järgmiselt (Na_2P — permutiidi tingvalem):

$$Na_2P + Ca(HCO_3)_2 = CaP + 2NaHCO_3$$
$$Na_2P + CaSO_4 = CaP + Na_2SO_4$$

Analoogiliselt reageerivad ka magneesiumi soolad.

Eralduv naatriumvesinikkarbonaat ja naatriumsulfaat ei avalda mõju vee karedusele (ei tekita katlakivi ega põhjusta teisi karedale veele iseloomulikke nähtusi).

Kaltsiumi ja magneesiumi ioonidega küllastunud permutiiti on võimalik regenereerida algkoostisega permutiidiks, mille järel ta on uuesti kasutatav vee pehmendamiseks. Käesoleval ajal kasutatakse veel elektrokeemilist vee pehmendamise meetodit.

§ 11. Tsüaani ühendid. Süsinik, ühinedes lämmastikuga volta kaare temperatuuril, moodustab värvuseta, väga mürgise gaasi C_2N_2, mida nimetatakse *tsüaaniks*. Omadustelt on tsüaanil palju ühist halogeenidega: ta moodustab ühendeid vesinikuga, metallidega jne.

Tsüaani ühend vesinikuga on *tsüaanvesinikhape* ehk *sinihape* (HCN). Füsioloogilise toime poolest on sinihape väga mürgine, sajandikud grammid mõjuvad surmavalt.

Ühealuselise happena moodustab HCN ainult neutraalseid soolasid, mida nimetatakse *tsüaniidideks*. Tsüaniididest nimetame *kaaliumtsüaniidi* (tsüaankaali, KCN) — väga tugev mürk. Sellele vaatamata kasutatakse teda väga laialdaselt kuldamisel, hõbetamisel, võitluses kahjuritega, kulla tootmisel pahtlatest jne. *Kaltsiumtsüaniidi* [$Ca(CN)_2$] kasutatakse võitluses põllumajanduslike kultuuride kahjuritega. Raua ja kaaliumi tsüaanühendid moodustavad komplekssoolasid:

[1] Kaoliin — valge savi.
[2] Sulgudes on toodud permutiidi näitlik koostis.

$3KCN + \overset{+3}{Fe}(CN)_3 = K_3\overset{+3}{Fe}(CN)_6$ — kaaliumheksatsüaanoferraat(III) (endine nimetus „kaaliumferritsüaniid") ehk punane veresool [1].

$4KCN + \overset{+2}{Fe}(CN)_2 = K_4\overset{+2}{Fe}(CN)_6$ — kaaliumheksatsüaanoferraat(II) (endine nimetus „kaaliumferrotsüaniid") ehk kollane veresool.

Komplekssoolad meenutavad koostise poolest kaksiksoolasid. Vesilahustes nad aga ioniseeruvad teisiti kui kaksiksoolad. Näiteks ioniseerub kaalium-alumiiniummaarjas [$KAl(SO_4)_2$] võrrandi järgi:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + Al^{\cdot\cdot\cdot} + 2SO_4''$$

Sel puhul tekivad üksikute metallide katioonid ja aniooniks on vääve happe happejääk (sulfaat-ioon SO_4'').

Komplekssoolad aga ioniseeruvad järgmiselt [2]:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3K^{\cdot} + Fe(CN)_6'''$$

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4K^{\cdot} + Fe(CN_6)''''$$

Sel puhul tekivad komplekssed anioonid $Fe(CN)_6'''$ ja $Fe(CN)_6''''$ [3].

Mõlemate tsüaanoferraatide lahused ei sisalda vabu raua katioone, mis on tõestatud katselisel teel.

Tsüaniidide hulka kuulub ka kaltsiumtsüaanamiid — aine koostisega $CaCN_2$ (struktuurvalem: $Ca = N - C \equiv N$). Tehnikas saadakse teda kaltsiumoksüüdi ja söe hõõgkuumutamisel lämmastiku atmosfääris:

$$CaO + 2C + N_2 = CaCN_2 + CO$$

Teda on võimalik saada veel kaltsiumkarbiidi kuumutamisel õhuvoolus võrrandi kohaselt:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 58{,}7 \text{ kcal}$$

Kaltsiumtsüaanamiid on hea lämmastikväetis [4]. Tehniline saadus on süsinikulisandist tumehalli värvusega. Puhas $CaCN_2$ on valge, kristalne, vees kergesti lahustuv aine.

---

[1] Nimetus „veresool" on tulnud sellest, et neid soolasid varemalt valmistati verest.

[2] Näitlikkuse mõttes on komplekssed ioonid paigutatud nurgelistesse sulgudesse.

[3] Nende anioonide erinev valents on tingitud koostisse kuuluva raua valentsist.

[4] Laguneb mullas pidevalt ammoniaagi eraldumisega:

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

§ 12. Kütuse kütteväärtus. Kütus omab erakordselt suurt tähtsust. Ta osutub üheks põhilüliks tööstuses, põllumajanduses, raudtee-, auto- ja veetranspordis, lennuasjanduses, koduses elus jne.

Kütuse hindamise aluseks on tema k ü t t e v ä ä r t u s.

Kütteväärtuseks nimetatakse soojushulka kilokaloritles, mida annab 1 kg kütust põlemisel.

Mõnede kütuste kütteväärtusi:

Kütus	1 kg kütuse kütteväärtus kcal-tes
Nafta	11 000
Bensiin	10 500
Petrooleum	10 500
Antratsiit	7 000
Kivisüsi (keskmiselt)	7 000
Kasepuit (25% niiskuse puhul)	3 100
Turvas	3 500

Kütuse kütteväärtus oleneb tema keemilisest koostisest. Niiskusesisaldus vähendab kütuse kütteväärtust, sest et põlemisel kulutatakse rohkesti soojust vee aurustamiseks.

Kütuse kütteväärtus leitakse katselisel teel. On olemas ka rida valemeid, mis võimaldavad ligikaudu arvutada kütuse kütteväärtust tema keemilise analüüsi andmeil. Levinum on D. I. Mendelejevi valem:

$$Q = 81C + 246H - 26(O - S) - 6W$$

kus: Q — soojushulk kcal-tes, mis tekib 1 kg kütuse põlemisel; C, H, O ja S — vastavad kütuse koosteosadele protsentides; W — kütuse niiskus (protsentides). Sageli kasutatakse ka teisendatud kujuga Dulong'i (loe: dülong) valemit:

$$Q = 81C + 290(H - \frac{O}{8}) + 25S - 6W$$

(tähtede tähendused on samad, mis Mendelejevi valemis).

Kõikide kütuste kohta teostatavate arvutuste aluseks on niinimetatud t i n g k ü t u s, mille kütteväärtus on võrrutatud 7000 kcal, s. o. vastab ligikaudu antratsiidi kütteväärtusele. Näiteks 2 tonni turvast kütteväärtusega 3500 kcal vastab 1 tonnile tingkütusele; 1 tonn bensiini kütteväärtusega 10 500 kcal vastab 1,5 tonnile tingkütusele.

§ 13. Kütuste liigid. On olemas tahked, vedelad ja gaasilised kütused. Tahkete kütuste hulka kuuluvad fossiilsed söed, mis põhiliselt jagunevad kolme pealiiki: antratsiit (sisaldab umbes 90% C), kivisüsi (umbes 80% C) ja pruunsüsi (umbes 60% C). Tahkete kütuste hulka kuuluvad veel koks, turvas ja puit. Koks on kunstlik toode, mis on saadud mõnede kivisöeliikide kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta. Turvas moodustub hiiglasuurtes hulkades surnud

sootaimedest. Turba põhiliseks puuduseks on tema madal kütteväärtus ja suur tuhasisaldus (ligi 10%). Käesoleval ajal kasutatakse turvast küttegaasi ja ammoniaagi saamiseks ning samuti ka väetisena.

Ainukeseks looduslikuks vedelkütuseks on nafta. Nafta töötlemisel saadakse bensiini, petrooleumi ja teisi aineid. Keemilise koostise poolest on nafta ja temast saadud tooted mitmesuguste süsivesinikkude segu (süsivesinikud koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust). Käesoleval ajal kasutatakse naftat suurtes hulkades kütuseks ja keemiatööstuse tooraineks.

Kunstlikud vedelkütused on metüülalkohol, etüülalkohol, petrooleum, bensiin ja rida teisi.

Tuntakse mitmesuguseid g a a s i l i s i k ü t u s e i d. NSV Liidus (näiteks Bakuu läheduses Surahanis, mitmetes kohtades Alam-Volgal jne.) ja USA-s saadakse maa seest põlevaid gaase, nn. m a a g a a s e, mida saab kasutada kütusena. Nende koostis on väga kõikuv; keskmiselt nad sisaldavad:

	Mahuprotsent
metaani (CH_4)	60—80
vesinikku (H_2)	10—30
lämmastikku (N_2)	2— 4
teisi gaase	2—10

NSV Liidus asub Saraatovi lähedal rikkalik Kurdjumovsk-Elšanski maagaasi leiukoht. Üksikud puuraugud annavad 1,5—2,5 miljonit m^3 gaasi ööpäevas, kusjuures gaasi andev pindala on ligi 100 km^2. Valitsuse otsusel alustati 1945. a. võimsa gaasijuhtmestiku ehitamist Saraatovist Moskvasse, et varustada pealinna käitisi, asutisi ja elamuid gaasiga. Moskva varustamine Saraatovi gaasiga vabastab pealinna vajadusest toimetada kohale sadu tuhandeid tonne teisi kütuseid (sütt, puitu jne.).

Saraatovi gaas koosneb peamiselt metaanist. See ei ole mitte ainult suure kütteväärtusega kütus, vaid ka väärtuslik tööstuslik tooraine: sellest gaasist on võimalik saada atsetüleeni ja viimasest jälle kautšukit, plastmasse, värve, kloroformi, atsetooni, ravimeid jne.

Silmas pidades küttegaasi paremusi rea tööstuste suhtes, toodetakse teda tänapäeval suurtes hulkades kunstlikul teel.

Tuntakse mitmesuguseid kunstlikke küttegaase. Nendest nimetame kolme: vesi-, generaatori- ja valgustusgaasi.

G e n e r a a t o r i g a a s i saadakse erilistes ahjudes, mida nimetatakse generaatoriteks (joon. 88), kus hõõguva söekihi mittetäielikul põlemisel tekib süsinikoksüüd. Protsess toimub kahes staadiumis. Alguses tekib süsinikdioksüüd:

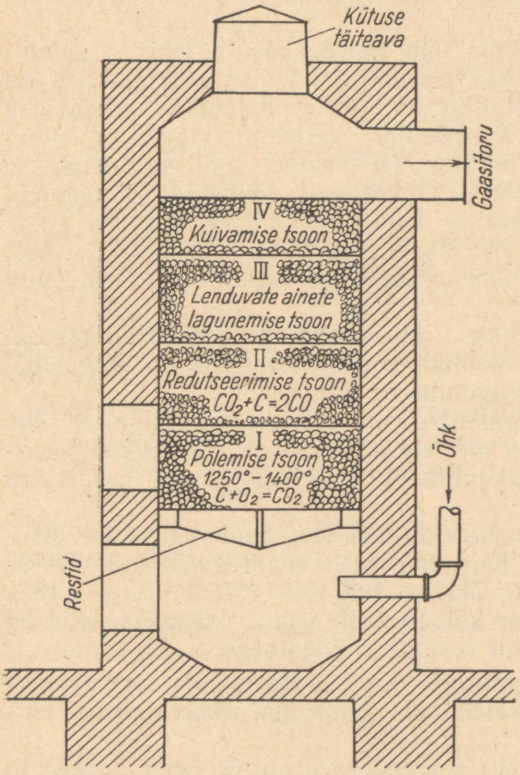
$$C + O_2 = CO_2$$

Süsinikdioksüüd, reageerides hõõguva süsinikuga, muundub süsinikoksüüdiks:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Kogu protsess toimub summaarse võrrandi järgi:

$$2C + O_2 = 2CO$$

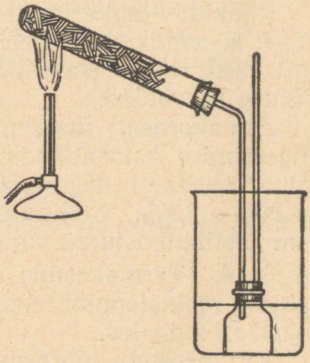


Joon. 88. Generaatori skeem.

Generaatorigaas koosneb süsinikoksüüdi ja õhulämmastiku segust.

Vesigaasi saamiseks juhitakse veeaur läbi hõõguva söekihi, kusjuures süsi ainult osaliselt oksüdeerub vees sisalduva hapniku toimel süsinikoksüüdiks võrrandi kohaselt:

$$H_2O + C = H_2 + CO$$



Joon. 89. Puidu utmine.

Järelikult koosneb vesigaas kahe põleva gaasi — vesiniku ja süsinikoksüüdi segust. Mõnikord puhutakse generaatorisse ka veeauru ja õhu segu. Sel puhul tekib gaas, mis koosneb CO-st, H_2-st ja lämmastikust. See on nn. segagaas. Kütusena kasutamise kõrval tarvitatakse teda ammoniaagi sünteesiks vajaliku lämmastiku-vesiniku segu saamiseks.

Valgustusgaas tekib kivisöe utmisel. Utmiseks nimetatakse ühe või teise põleva aine kuumutamist ilma õhu juurdepääsuta. Et tutvuda selle protsessiga, teostame puidu utmist. Selleks kuumutame katseklaasi asetatud puidutükke (joon. 89). Kuumutamise tulemusena saadakse gaasilisi, vedelaid (tõkat ja nn. tõrvavesi) ning tahkeid (süsi) produkte. Utmisel eralduvad gaasid põlevad. Utmise vedelad produktid on koostise poolest väga keerulised ja sisaldavad peale vee palju väärtuslikke aineid (metüülalkoholi, äädikhapet, atsetooni jt.).

Kivisöe kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta tekivad samuti gaasilised, vedelad ja tahked produktid. Tahkeks produktiks on koks, mida kasutatakse metallurgias suurtes hulkades. Vedel osa on nn. kivisöetõrv. Kivisöetõrv, varemalt jääde, on nüüd keemiatööstuse tähtsaim tooraine (käesoleval ajal valmistatakse kivisöetõrvast sünteetilisi värve, lõhkeaineid, ravimeid, lõhnaaineid jne.). Gaasilist osa nimetatakse valgustusgaasiks. Tema keskmine koostis (mahu järgi): H_2 — 50%, CH_4 — 32%, CO — 8%, CO_2 — 2%, N_2 — 3%, mitmesuguseid süsivesinikke — 4%, muid lisandeid — 1%.

Valgustusgaasi kasutatakse kütusena väga laialdaselt laboratooriumides, kodudes jne. Sisaldades süsinikoksüüdi on valgustusgaas mürgine: tema sissehingamine on kahjulik.

Rääkides tahke kütuse gasifitseerimisest tuleb märkida, et juba 1897. a. avaldas Mendelejev mõtteid kivisöe maa-aluse gasifitseerimise otstarbekohasusest real juhtudel, mispuhul jäävad eeskätt ära kütuse kaevetööd.

Esmakordselt maailmas NSV Liidus teostatud maa-aluse gasifitseerimise katsed andsid häid tulemusi: saadi gaas, mille keskmine koostis on: H_2 — 50%, CH_4 — 4%, CO — 15%, CO_2 — 18% ja N_2 — 13%. Selline gaas kõlbab mitte ainult kütuseks, vaid ka lämmastikutööstuses vajaliku vesiniku lähteaineks.

§ 14. Termokeemia seadused. Keemia haru, mis tegeleb keemiliste reaktsioonide soojusefektide uurimisega, nimetatakse termokeemiaks.

Termokeemia tähtsamateks seadusteks on Lavoisier-Laplace'i ja Hessi (1840) seadus. Lavoisier-Laplace'i seadus kõlab:

Antud keemilise ühendi lagunemisel lihtaineteks vabaneb niisama palju soojust, kuipalju neeldub sama ühendi tekkimisel samadest lihtainetest.

Näiteks metallilisest kaltsiumist ja gaasilisest hapnikust (O_2) tekkiva kaltsiumoksüüdi (CaO) tekkesoojus on:

$$2Ca + O_2 = 2CaO + 304{,}2 \text{ kcal}$$

Vastavalt sellele tuleb 2 g-moli, s. o. 112 g CaO lagundamiseks kaltsiumiks ja hapnikuks kulutada 304,2 kcal:

$$2CaO = 2Ca + O_2 - 304{,}2 \text{ kcal}$$

Liitainete tekkesoojused nende ainete moodustumisel vastavatest lihtainete molekulidest on valdavas enamikus mõõdetud (või arvutatud). Neid avaldatakse tavaliselt liitaine 1 g-moli kohta. Selle tõttu kirjutatakse eeltoodud termokeemilisi võrrandeid järgmiselt:

$$Ca + \tfrac{1}{2}O_2 = CaO + 152{,}1 \text{ kcal}$$
$$CaO = Ca + \tfrac{1}{2}O_2 - 152{,}1 \text{ kcal}$$

1 g-moli liitaine tekkesoojust tema moodustumisel vastavatest lihtainetest nimetatakse keemilise ühendi *molaarseks tekkesoojuseks*. Tabelis lk. 400 ja 401 on toodud mõnede sagedamini esinevate keemiliste ühendite tekkesoojused (fosfor on võetud valge fosforina, väävel — rombilisena ja süsinik, kus pole teisiti märgitud, grafiidi näol).

Lavoisier-Laplace'i seadus pole kasutatav mitte üksnes liitainete moodustumisel lihtainetest, vaid ka keemiliste ühendite tekkimisel liitainetest. Näiteks liitiumkarbonaadi tekkesoojus tema moodustumisel liitiumoksüüdist (Li_2O) ja CO_2-st võrdub 54,2 kcal ning vastupidi — 1 g-moli Li_2CO_3 lagundamiseks Li_2O-ks ja CO_2-ks tuleb kulutada 54,2 kcal.

Hessi seadus ehk soojuste summa püsivuse seadus kõlab:

Antud keemilise protsessi üldine soojusefekt ei olene sellest, kas protsess toimus ühes järgus või mistahes arvu vahepealsete staadiumide kaudu.

Näiteks seatina(II)sulfaadi tekkesoojus tema moodustumisel vastavatest lihtainetest on:

$$Pb + S + 2O_2 = PbSO_4 + 216{,}8 \text{ kcal} \qquad (a)$$

Sama keemilist ühendit ($PbSO_4$) võib saada veel mitmesugusel teel, näiteks kahel järgmisel viisil:

I. 1) $Pb + S = PbS + 20{,}9$ kcal
   2) $PbS + 2O_2 = PbSO_4 + 195{,}9$ kcal

II. 1) $Pb + \tfrac{1}{2}O_2 = PbO + 52{,}7$ kcal
   2) $S + 1\tfrac{1}{2}O_2 = SO_3 + 91{,}9$ kcal
   3) $PbO + SO_3 = PbSO_4 + 72{,}2$ kcal

Summaarsed soojusefektid on:

I reaktsioonide rühmal:

$$20{,}9 + 195{,}9 = 216{,}8 \text{ kcal/g-mol} \qquad (b)$$

II reaktsioonide rühmal:

$$52{,}7 + 91{,}9 + 72{,}2 = 216{,}8 \text{ kcal/g-mol} \qquad (c)$$

Mõnede keemiliste ühendite tekkesoojused.

Ühendi valem	Ühendi moodustumine lihtainetest	Tekkesoojus (kcal/g-mol)			
		gaasilises	vedelas	tahkes	lahustunud
		o l e k u s			
H_2O	$H_2+\frac{1}{2}O_2$ (temp. 18°)	+57,8	+68,4	—	—
Na_2O	$2Na+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+100,7	+157,2
K_2O	$2K+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+86,8	+161,8
CaO	$Ca+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+152,1	+170,1
BaO	$Ba+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+133,4	+167,9
FeO	$Fe+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+64,3	—
Fe_2O_3	$2Fe+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+198,5	—
Fe_3O_4	$3Fe+2O_2$	—	—	+266,9	—
Al_2O_3	$2Al+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+378,0	—
Au_2O_3	$2Au+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	—12,3	—
HCl	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Cl_2$	+21,8	—	—	+39,3
H_2S	H_2+S	+5,0	—	—	+9,6
SO_2	$S+O_2$	+69,0	+75,0	—	+78,0
SO_3	$S+1\frac{1}{2}O_2$	+91,9	+104,6	+103,8	+141,5
P_2O_5	$2P+2\frac{1}{2}O_2$	—	—	+369,9	+405,5
CO	C (amorfne süsi) + $+\frac{1}{2}O_2$	+29,7	—	—	—
„	C (grafiit)+$\frac{1}{2}O_2$	+26,2	—	—	—
CO_2	C (grafiit)+O_2	+94,3	—	—	+100,2
„	C (amorfne süsi) + $+O_2$	+97,8	—	—	+103,7
„	$CO+\frac{1}{2}O_2$	+68,1	—	—	—
$NaOH$	$Na+\frac{1}{2}O_2+\frac{1}{2}H_2$	—	—	+102,7	+112,7
KOH	$K+\frac{1}{2}O_2+\frac{1}{2}H_2$	—	—	+103,2	+116,5
$Ca(OH)_2$	$Ca+O_2+H_2$	—	—	+236,0	+238,8
$Ba(OH)_2$	$Ba+O_2+H_2$	—	—	+219,1	+231,4
NH_4OH	$\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}H_2+aq$	—	—	—	+20,3
HNO_3	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	+34,4	+41,5	+42,2	+49,1
H_2SO_4	H_2+S+2O_2	—	+194,1	+195,2	+210,8
„	SO_3 (tahke)+H_2O	—	+21,3	—	—
H_3PO_4	$1\frac{1}{2}H_2+P+2O_2$	—	+300,1	+302,6	+305,3

Ühendi valem	Ühendi moodustumine lihtainetest	Tekkesoojus (kcal/g-mol)			
		gaasilises	vedelas	tahkes	lahustunud
		olekus			
HPO_3	$\frac{1}{2}H_2+P+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+226,2	+236,4
$H_4P_2O_7$	$2H_2+2P+3\frac{1}{2}O_2$	—	+533,4	+535,7	+543,6
NaCl	$Na+\frac{1}{2}Cl_2$	—	—	+97,7	+96,4
$NaNO_3$	$Na+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+111,2	+106,2
Na_2SO_4	$2Na+S+2O_2$	—	—	+332,2	+333,1
Na_2CO_3	$2Na+C+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+272,6	+278,2
$NaHCO_3$	$Na+\frac{1}{2}H_2+C+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+229,3	+225,0
Na_2HPO_4	$2Na+\frac{1}{2}H_2+P+2O_2$	—	—	+413,9	+419,5
KCl	$K+\frac{1}{2}Cl_2$	—	—	+105,6	+101,2
KNO_3	$K+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+119,5	+111,0
$AgNO_3$	$Ag+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+28,7	+23,3
$CaCl_2$	$Ca+Cl_2$	—	—	+191,0	+208,4
$BaCl_2$	$Ba+Cl_2$	—	—	+205,0	+207,1
$ZnSO_4$	$Zn+S+2O_2$	—	—	+233,5	+251,9
$CuSO_4$	$Cu+S+2O_2$	—	—	+184,3	+199,1
CuS	$Cu+S$	—	—	+11,6	—
$BaSO_4$	$Ba+S+2O_2$	—	—	+340,2	—
„	$Ag+\frac{1}{2}Cl_2$	—	—	+30,6	—
$Ca_3(PO_4)_2$	$3Ca+2P+4O_2$	—	—	+975,0	—

Punktide (a), (b) ja (c) all toodud soojusefektide võrdlemisel selgub, et nad kõik on omavahel võrdsed. Lavoisier-Laplace'i ja Hessi seadus on energia jäävuse ja ekvivalentsete muundumiste seaduse otseseks järelduseks. Kasutades Hessi seadust võib teostada rea termokeemilisi arvutusi. See on eriti tähtis reaktsioonide puhul, millede katseline tekkesoojuse määramine on raske või võimatu.

Näide 1. Katseliselt on võimatu määrata CO tekkesoojust tema moodustumisel süsinikust ja hapnikust. Kuid tema tekkesoojus on arvutatav järgmiste tuntud termokeemiliste võrrandite põhjal:

1) $C + O_2 = CO_2 + 97{,}8$ kcal

2) $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 68{,}1$ kcal

Termokeemiliste võrranditega on võimalik opereerida täpselt samuti nagu tavaliste algebraliste võrranditega. Lahutades teise võrrandi esimesest saame:

$$C + O_2 - CO - \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 - CO_2 + 97{,}8 \text{ kcal} - 68{,}1 \text{ kcal}$$

siit (97,8 — 68,1 = 29,7):

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO + 29{,}7 \text{ kcal}$$

Hessi seadus võimaldab arvutada mistahes keemilise reaktsiooni soojusefekti, kui on teada reageerivate ainete tekkesoojused. Järgmises näites selgub, kuidas teostada selliseid arvutusi.

Näide 2. Leida järgmise reaktsiooni soojusefekt q_x:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 + q_x \qquad (I)$$

Avaldame termokeemiliste võrranditega:

a) reaktsiooni saaduste moodustumise vastavatest lihtainetest (vaata allpool, võrrandid 1 ja 2);

b) lähteainete lagunemise vastavateks lihtaineteks (võrrandid 3 ja 4):

1) $Ag + \tfrac{1}{2}Cl_2 = AgCl + q_3$
2) $Na + \tfrac{1}{2}N_2 + 1\tfrac{1}{2}O_2 = NaNO_3 + q_4$
3) $NaCl = Na + \tfrac{1}{2}Cl_2 - q_1$
4) $AgNO_3 = Ag + \tfrac{1}{2}N_2 + 1\tfrac{1}{2}O_2 - q_2$

Võrrandeid liites saame:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 + (q_3 + q_4) - (q_1 + q_2) \qquad (II)$$

Võrranditest (I) ja (II) leiame, et

$$q_x = (q_3 + q_4) - (q_1 + q_2) \qquad (a)$$

Asendades q_1, q_2, q_3 ja q_4 vastavate numbriliste väärtustega tabelist lk. 400 ja 401, leiame näites toodud reaktsiooni soojusefekti:

$$q_x = (30{,}6 + 106{,}2) - (96{,}4 + 23{,}3) = 17{,}1 \text{ kcal/g-mol}$$

Vaadeldud näide 2 (võrrand a) lubab teha järgmise järelduse:

$$\left[\begin{array}{c}\text{keemilise}\\ \text{reaktsiooni}\\ \text{soojusefekt}\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}\text{reaktsiooni}\\ \text{saaduste}\\ \text{tekkesoo-}\\ \text{juste summa}\end{array}\right] - \left[\begin{array}{c}\text{lähteainete}\\ \text{tekkesoo-}\\ \text{juste}\\ \text{summa}\end{array}\right] \text{ kcal/g-mol}$$

Arvutamist on otstarbekohane teostada järgmiselt. Võrrandi (I) vasakul poolel asuvad lihtaineiks lagunevad ühendid. Seoses sellega kirjutame nende ainete valemite peale tekkesoojused vastupidise märgiga (võrrand III). Võrrandi paremal poolel asuvate ainete valemite peale kirjutame nende tekkesoojused sama märgiga:

$$\overset{-96{,}4}{NaCl} + \overset{-23{,}3}{AgNO_3} = \overset{30{,}6}{AgCl}\downarrow + \overset{106{,}2}{NaNO_3} + q_x \qquad (III)$$

Neid arvulisi suurusi liites saame sama vastuse:

$$q_x = 17{,}1 \text{ kcal}$$

Veel üks näide. Reaktsiooni

$$\overset{-266{,}9}{Fe_3O_4} + \overset{-29{,}7}{CO} = \overset{3 \cdot 64{,}3}{3FeO} + \overset{97{,}8}{CO_2} + q_x$$

soojusefekt

$$q_x = (3 \cdot 64{,}3 + 97{,}8) - (266{,}9 + 29{,}7) = -5{,}9 \text{ kcal}$$

Laboratoorsed tööd.

33. töö. Hapete toime karbonaatidesse.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Na_2CO_3, K_2CO_3, HCl ja H_2SO_4 lahused, tahked $CaCO_3$ ja $NaHCO_3$, lubjavesi.

b) Nõud ja seadised:

Katseklaasid, kork gaasi ärajuhte toruga.

Töö teostamise kord:

1. Teostada eraldi katseklaasides järgmised katsed ja koostada reaktsiooni võrrandid (iga reaktsioon esitada kahes järgus ja tuletada summaarne võrrand):

$Na_2CO_3 + HCl = ?$ $\qquad$ $Na_2CO_3 + H_2SO_4 = ?$

$K_2CO_3 + HCl = ?$ $\qquad$ $K_2CO_3 + H_2SO_4 = ?$

2. Asetada ühte katseklaasi $CaCO_3$ (kriiti, lubjakivi), teise — naatriumvesinikkarbonaati. Valada mõlematele ainetele veidi soolhapet. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

3. Missuguse reaktsiooniga võib avastada CO_3-rühma olemasolu? Kuidas tõestada, et karbonaatide lagunemisel eraldub CO_2?

4. Valada katseklaasi soodalahust, lisada soolhapet ja sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib gaasi ärajuhte toru. Juhtida tekkinud süsinikdioksüüd läbi teise katseklaasi valatud selge lubjavee. Mis toimub? Kirjutada lubjavett sisaldavas katseklaasis toimuva reaktsiooni võrrand.

5. Valada puhtasse katseklaasi selget lubjavett ja suuga läbi klaastoru aeglaselt puhuda õhku. Mis toimub? Missuguse gaasi olemasolule väljahingatud õhus viitab lubjavees tekkiv sade?

34. töö. CO_2 saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Soolhape (1 : 4), marmoritükid, lubjavesi, lakmuslahus (sinine), peerud.

b) Nõud ja seadised:

Seade CO_2 saamiseks (sama, mis H_2 saamiseks), 2 klaasi mahutavusega à 100 cm^3, katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Asetada CO_2 saamise seadisesse marmoritükid, valada sinna lehtri abil soolhapet.

2. Täita üks klaasidest süsinikdioksüüdiga, kontrollides täitumist põleva peeruga. Kui klaas on täitunud süsinikdioksüüdiga, valada gaas teise klaasi. Kontrollida mõlemate klaaside sisu peeruga. Kumb on raskem, kas õhk või CO_2?

3. Valada katseklaasi sinise lakmuse lahust ja juhtida mõnda aega sellest läbi CO_2. Mis toimub? Missugustele CO_2 vesilahuse omadustele see viitab?

4. Valada katseklaasi selget lahjendatud lubjavett (1 : 2). Juhtida läbi vedeliku veidi CO_2. Mis toimub? Koostada võrrand.

5. Jätkata CO_2 läbijuhtimist ja jälgida, mis toimub algul tekkinud sademega. Missuguseks ühendiks muundub $CaCO_3$? Koostada reaktsiooni võrrand.

6. Soojendada aeglaselt eelmises katses saadud lahust kuni keemiseni. Mis toimub? Kas kaltsiumvesinikkarbonaat osutub püsivaks ühendiks? Koostada reaktsiooni võrrand kaltsiumvesinikkarbonaadi lagunemise kohta soojendamisel.

35. töö. Vee mööduva kareduse määramine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Soolhappe detsinormaalne lahus; metüüloranž (tilgutis).

b) Nõud ja seadised:

Büretid statiivis, Erlemeyeri kolvid mahutavusega 250 cm^3, mõõtsilindrid mahutavusega 100 cm^3.

Töö teostamise kord:

a) Tiitrimine.

1. Pesta bürett, loputada teda algul destilleeritud veega ja siis vähese 0,1 *n* soolhappelahusega. Peale seda täita bürett kuni nullkriipsuni (jälgida, et otsakus näpitsa alla ei jääks õhumulle).

2. Valada puhtasse klaasi või kolbi mõõtsilindriga 100 cm^3 uuritavat vett. Lisada sinna 5 tilka indikaatorit (metüüloranži). Veeproovi tiitrimiseks lisada büretist 0,1 *n* soolhappelahust kuni indikaatori värvuse muutumiseni [1]. Lugeda büretilt ja üles märkida tiitrimisel kulutatud happe ruumala. Korrata katset kolm korda. Saadud tulemustest võtta keskmine.

b) Arvutus.

Vee kareduse arvutamisel arvutatakse kõik kaltsiumi- ja magneesiumisoolad, mis põhjustavad vee karedust, leppeliselt ümber neile ekvivalentseks CaO hulgaks. Arvutust tuleb teostada järgmise skeemi kohaselt:

1. Küsida õppejõult soolhappelahuse tiiter. Lähtudes tiitrimistel kulutatud soolhappelahuse keskmisest ruumalast, avaldada see milligrammides HCl.

2. Lähtudes reaktsiooni võrrandist

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

leida arvutatud HCl kaalulisele hulgale ekvivalentne hulk CaO milligrammides.

3. Avaldada vee karedus kraadides.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguste ainetena (liht- või liitainena) leidub süsinikku looduses?
2. Missuguseid süsiniku allotroopseid teisendeid tuntakse?
3. Mis on adsorptsioon? Mispärast on süsinik suure adsorbeerimisvõimega?
4. Mis on karbiid? Kirjutada kaltsiumkarbiidi valem.
5. Kirjutada süsiniku hapnikühendite valemid.
6. Mis on vingugaas?
7. Kas CO võib põleda? Mida saadakse sel puhul?
8. Kas CO_2 on püsiv ühend?
9. Kirjutada naatrium-, kaltsium- ja magneesiumkarbonaadi ja vesinikkarbonaatide valemid. Nende suhtumine soojendamisse.
10. Kirjutada reaktsioonide võrrandid (molekulaarsel ja ioonilisel kujul):

a) $Na_2CO_3 + HCl = ?$
b) $(NH_4)_2CO_3 + NaOH = ?$
c) $NaOH + CO_2 = ?$
d) $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 = ?$

[1] Et oleks kergem jälgida tiitrimise lõppmomenti indikaatori värvuse muutumise põhjal, on kasulik valmistada võrdluslahus. Selleks võtta 100 cm^3 äsja läbikeedetud destilleeritud vett, lisada 5 tilka indikaatorit ja 1 tilk tiitritud soolhappelahust. Võrdluslahuse indikaatori värvusega võrreldakse tiitritava veeproovi värvust.

11. Kuidas tõestada süsinikdioksüüdi juuresolekut?
12. Milles seisneb karbonaat-iooni kindlaksmääramise kvalitatiivne reaktsioon?
13. Kas süsihape dissotsieerub hästi? Kas ta kuulub nõrkade või tugevate hapete hulka?
14. Mida nimetatakse soolade hüdrolüüsiks? Nimetada järgmiste soolalahuste keskkonna reaktsioon: Na_2CO_3, $FeCl_3$, $CuSO_4$, KCN.
15. Missugustest ainetest on tingitud mööduv ja jääv karedus? Milles avaldub vee karedus? Kas võivad vees lahustumatud ained põhjustada vee karedust? Mispärast lisatakse veele soodat, kui pestakse pesu kareda veega?
16. Kuidas teostatakse vee pehmendamist? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandid.
17. 100 cm^3 vee tiitrimiseks kulus 14 cm^3 0,05 *n* HCl. Avaldada vee karedus kraadides.
18. Mis on koostiselt kriit, marmor, lubjakivi, dolomiit, mergel?
19. Nimetada tahkeid, vedelaid ja gaasilisi kütuseid.
20. Mida nimetame tingkütuseks ja kui suur on tema kütteväärtus?
21. Sõnastada Hessi seadus.
22. Kasutades termokeemilist tabelit arvutada järgmiste reaktsioonide tekkesoojused:

a) $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

b) $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$

XVIII peatükk.

Räni ja tema ühendid. Boor.

§ 1. Räni leidumine ja omadused. Räni kuulub maakera koores kõige rohkem levinud elementide hulka. Ta moodustab 26% maakera koorest (levikult teine element peale hapniku). Graniit, gneiss, savi, liiv ja rida teisi kivimeid on räniühendid.

Vaba räni võib saada ränidioksüüdi kuumutamisel magneesiumiga:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Tuntakse kahte räni allotroopset teisendit: amorfset räni (pruun pulber) ja kristalset (helbetaolised hallikasmusta värvusega kristallid).

Räni on metalloid. Tema järjekorranumber on 14. Selle elemendi aatom sisaldab 14 elektroni, milledest 4 on valentselektronid. Selle tõttu on räni oma ühendites, nagu süsinikki, kas positiivselt või negatiivselt neljavalentne. Räni moodustab vesinikuga rea ühendeid, mida nimetatakse ränivesinikkudeks ehk *silaanideks*. Lihtsaim neist, SiH_4, on õhus isesüttiv gaas. Räni võib moodustada ühendeid metallidega, näiteks Mg_2Si — magneesiumsilitsiid. Räni hapnikühenditest tuntakse kahte: SiO — ränioksüüdi ja SiO_2 — ränidioksüüdi.

§ 2. Ränidioksüüd ja ränihapped. *Ränidioksüüd* ehk *ränihappe anhüdriid* (SiO_2). Kunstlikult on SiO_2 võimalik saada räni põletamisel hapnikuga. Ta on valge amorfne pulber. Looduses leidub SiO_2 tohututes hulkades. Infusooride ränimuldsed rüüd moodustavad suuri *diatomiidi* lademeid, mis oma keemilise koostise poolest on amorfne ränidioksüüd. Kuid suurem hulk ränidioksüüdi esineb looduses kristallidena. Siia kuuluvad *kvarts* ja *mäekristall*, kuid samuti *ametüst*, *suitsutopaas* jt. (mõned neist sisaldavad peale SiO_2 veel vähesel määral lisandeid).

Peaaegu kõik liivaliigid, mis moodustavad mõnikord tohutuid kihte, koosnevad kvartsist. Täiesti puhas liiv on valge värvusega. Tavaliselt on liiv rauaühenditest kollaseks värvunud. Kristalne ränidioksüüd koos amorfsega moodustab mineraale: tulekivi, jaspis jt. Kvarts ja tulekivi on väga kõvad (kriimustavad klaasi).

Ränidioksüüd ei lahustu vees ega teistes vedelikkudes. Fluorvesiniku toimel ta laguneb, kusjuures tekib gaasiline ränitetrafluoriid:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Ränidioksüüd on raskesti sulav aine (kvartsi sulamistemperatuur asub 1650—1755° C piires).

Kvartsklaasi valmistatakse elektriahjus või vesiniku-hapnikuleegis kvartsi sulatamisel. Olenevalt lähtematerjali kvaliteedist ja töötlemisviisist on kvartsklaas kas läbipaistev, poolläbipaistev või piimjasvalge. Kvartsklaasist valmistatakse laboratooriumiriistu ja -nõusid (tiigleid, klaase, kolbe, torusid, katseklaase jne.). Teda kasutatakse elektriliste soojendusriistade, püromeetrite jne. valmistamiseks (sulatatud kvarts on hea isolaator). Kvartsklaas on hinnatavate omadustega. Tal on eriti väike paisumiskoefitsient (lineaarse paisumise koefitsient võrdub $54 \cdot 10^{-8}$). Seetõttu on kvartsnõud termiliselt väga püsivad: näiteks võib punase hõõguseni kuumutatud kolvi kasta kohe külma vette, kus ta, erinevalt tavalisest klaasist valmistatud kolvist, ei purune. Kvartsklaas laseb läbi ultraviolett- ja infrapunaseid kiiri. Seoses sellega kasutatakse kvartsklaasi mitmesugustes optilistes riistades. Kvartsklaasist valmistatakse elavhõbedalampe (volta kaar elavhõbeda aurus on ultraviolettkiirte allikaks). Neid lampe („kõrguspäikese" ehk „kvartslambi" nimetuse all) kasutatakse väga laialdaselt arstiteaduses.

Ränidioksüüdi sulatamisel leelistega saadakse naatriumsilikaat (Na_2SiO_3):

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Naatriumsilikaat on vees lahustuv sool ja teda nimetatakse lahustuvaks klaasiks ehk vesiklaasiks. Kasutatakse seebi-, värvimis- ja paberitööstuses ning samuti puidu ja riiete immutamiseks, et teha neid tulekindlaks ja vastupidavaks mädanemisele.

Hapete (näiteks soolhappe) reageerimisel naatriumsilikaadiga tekib metaränihape:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

Olenevalt võetud lahuste kontsentratsioonist tekib metaränihape kas sültja massina (tardena) või erilise nn. kolloidlahusena (vt. XIX ptk.).

Ränihappe tarde osalisel veest vabastamisel tekib kõva, valge, väga poorne ja suure adsorbeerimisvõimega mass. Seda kasutatakse tööstuses silikageeli nimetuse all mitmesugusteks ots-

tarveteks (gaaside ja aurude püüdmiseks, nafta ja petrooleumi puhastamiseks, katalüsaatorina jne.). Täielikul kuivatamisel ja läbikuumutamisel muutub ränihape uuesti ränidioksüüdiks (SiO_2).

§ 3. Silikaadid. Enamik looduslikkudest räniühenditest ei ole metaränihappe derivaadid, vaid nn. „polüränihapete" rühma soolad. Nende hapete koostist võib kujutada ränihappe anhüdriidi mitmesuguse molekulide arvu ühendina mitmesuguse veemolekulide arvuga, näiteks:

$$\left.\begin{aligned} 2SiO_2 + H_2O &= H_2Si_2O_5 \\ 3SiO_2 + 2H_2O &= H_4Si_3O_8 \\ 6SiO_2 + 4H_2O &= H_8Si_6O_{16} \end{aligned}\right\} \text{polüränihapped}$$

jne. või üldisemalt $mSiO_2 \cdot nH_2O$, kus $m > n$. Looduslikud silikaadid on põldpagu, vilgukivi, savi, asbest jt. Need mineraalid on keerulise koostisega. Lihtsuse mõttes avaldatakse neid tihti oksüüdide ühenditena, näiteks:

ortoklass (mineraal põldpagude rühmast)	$K_2Al_2Si_6O_{16} = K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
kaaliumvilgukivi (muskoviit) .	$K_4H_2Al_6Si_6O_{24} = 2K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$
kaoliin (valge savi) . . .	$H_4Al_2Si_2O_9 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
asbest	$Mg_3CaSi_4O_{12} = 3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$

Veel enam leidub looduses silikaate, mille koostises esineb alumiiniumi ja mida nimetatakse alumosilikaatideks. Nagu selgub ülaltoodud valemitest, kuuluvad alumosilikaatide hulka põldpagu, kaaliumvilgukivi jt.

Looduslikud silikaadid ja alumosilikaadid on tooraineteks silikaaditööstusele, mis peamiselt hõlmab keraamika-, tsemendi- ja klaasitööstust.

§ 4. Keraamikatööstus. Keraamikatööstuse tooraineteks on mitmesugused saviliigid. Puhas savi (kaoliin) on valge värvusega. Savi sisaldab suuremalt osalt mitmesuguseid lisandeid (liiva, kaltsium- ja magneesiumkarbonaati jt.) ja on rauaühenditest kollaseks värvunud.

Savi omab keraamikatööstuse toorainena suurt tähtsust. Koos teatud veehulgaga moodustab savi plastilise massi, mis laseb end vormida ja säilitab antud vormi kuivatamisel ja põletamisel. Peale selle on savi ka tulekindel, s. o. ta on võimeline säilitama mehaanilist vastupidavust kõrgel temperatuuril.

Olenevalt toodete liigist ja kasutatava tooraine koostisest jaguneb keraamikatööstus peen- ja jämekeraamikaks. Jämekeraamika toodete hulka kuuluvad ehitustellised, happe- ja tulekindlad tooted, pottsepatooted, drenaažitorud, katusekivid, seina katteplaadid jne. Portselan- ja fajansstooted kuuluvad peenkeraamika toodete hulka.

Ehitustellised ja pottsepatooted (kannud, kausid, potid jt.) valmistatakse madalamatest saviliikidest. Tavalise punase tellise tootmiseks valmistatakse savist ja liivast tihe mass, millest vormitakse kindlate mõõdetega toortellised (plonnid). Kuivatatud plonnid põletatakse erilistes ahjudes temperatuuril 900—1100° C; mass muutub poorseks, paakub veidi, kusjuures savi muutub alumiiniumsilikaadiks koostisega $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Tellise punane värvus on tingitud raud(III)oksüüdi (Fe_2O_3) lisandist. Savist pottsepatooted kuivatatakse algul samuti, millele järgneb põletamine. Ilma edasise töötlemiseta jäävad nende toodete seinad poorseks ja lasevad vett läbi. Selle vältimiseks kaetakse pottsepatoodete pind glasuuriga.

Peenkeraamika-, portselan- ja fajansstooted valmistatakse kaoliini, kvartsi ja põldpao segust.

Portselani valmistamiseks kasutatakse kõrgekvaliteedilist puhtaks uhetud kaoliini. Portselani põletatakse temperatuuril 1350—1400° C. Sellel temperatuuril sulab portselani koostisse kuuluv põldpagu ja lahustades ränidioksüüdi moodustab klaasja massi. Sulami poorsus seejuures väheneb. Mida kõrgem on ahju temperatuur, seda paremini toimub sulamine ja seda rohkem klaasitaolist materjali saadakse, millest olenebki portselani klaasitaolisus ja läbipaistvus.

Portselan- ja fajansstooted glasuuritakse. Glasuur annab toodete pinnale tihedust, tugevust, siledust ja läiget.

Glasuuriks nimetatakse keraamikatoodete õhukest, enam-vähem läbipaistvat klaasjat kattekihti, mis tekib kõrgel temperatuuril kergesti sulavatest silikaatidest. Läbipaistmatut klaasjat katet nimetatakse emailiks.

Glasuuride ja emailide koostis on väga mitmekesine ja oleneb nii kaetavate toodete liigist kui ka kattelt nõutavatest omadustest. Heade glasuuride saamine oleneb nendes esinevate happelise iseloomuga ainete (SiO_2, B_2O_3 jt.) vahekorrast aluseliste ainetega (Na_2O, K_2O, CaO, BaO jt.). Glasuuri valmistamise segusse kuuluvad peaaegu alati põldpagu, kvartsliiv, kaoliin; samuti kasutatakse booraksit ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), seatinasilu (PbO) või mennikut (Pb_3O_4), $BaCO_3$, ZnO, NaCl, metallilist antimoni (emailides), krüoliiti ($3NaF \cdot AlF_3$), sulapagu (CaF_2) (emailides) jne. Näidisena toome väga levinud glasuurisegu koostise: 40% seatinasilu, 13% booraksit, 37% kvartsliiva ja 10% savi. Pottsepatoodete glasuuri koostis: 16% booraksit, 30% Na_2CO_3, 7% KNO_3, 7% K_2CO_3 ja 40% kvartsliiva.

Kõige odavamaks osutub glasuurimine soolaga. Selleks heidetakse enne põletamise lõppu ahju natuke naatriumkloriidi. Soola aurud, reageerides toote koostises oleva ränidioksüüdiga, katavad toote pinna klaasitaolise korraga.

Glasuuri lähteaineteks on ka värvid. Värvidena kasutatakse (sulgudes on toodud saadav värvus): tina(II)oksüüdi (valge), kroom(III)oksüüdi (roheline), raud(III)oksüüdi (pruun ja kirsspunane), mangaan(III)oksüüdi (lilla), vask(I)oksüüdi (punane), nikkel(III)oksüüdi (pruun) jne.

Glasuur kantakse tootele enne või peale põletamist. Viimasel juhul põletatakse tooted teistkordselt. Seda menetlust kasutatakse peenkeraamikas (portselani ja fajansi puhul).

Glasuur (või email) kaitseb tooteid vee ja keemiliste reaktiivide (hapete, leeliste jt.) hävitava toime eest ning ühtlasi kaunistab neid.

Portselanesemeid kasutatakse laialdaselt keemia- ja elektrotehnika-tööstuses, keemialaboratooriumides (portselantiiglid, -kausid, -uhmrid, -purgid jne.). Keemiatööstuses omavad portselantooted suurt tähtsust nende vastupidavuse tõttu hapetele, leelistele ja teistele keemilistele reaktiividele ning suure mehaanilise tugevuse, termilise vastupidavuse ja tulekindluse tõttu. Elektrotehnikas kasutatakse portselani kindlalt isoleeriva materjalina (portselan-isolaatorid, auto- ja lennukimootorite küünlad jne.).

Eri liiki savidest valmistatakse happekindlaid materjale. Mehaanilise vastupidavuse ning happe- ja leelisekindluse tõstmiseks lisatakse toormassile karborundi (SiC) ja tsirkoon(IV)oksüüdi (ZrO_2) või kaetakse savi- või soolaglasuuriga.

Muuseas olgu tähendatud, et keemiatööstuses kasutatakse mõnikord ka graniiti tema happekindluse tõttu (lämmastikhappe, broomi ja joodi tootmisel). Viimasel ajal hakatakse kasutama eri liiki happekindlat betooni Gloveri torni seadiste ning teiste keemiliste aparaatide ja reservuaaride valmistamisel.

§ 5. Tulekindlad kivid. Silikaaditööstuse tähtsamaks haruks on tulekindlate kivide tööstus. Tulekindlalt materjalilt nõutakse kõigepealt vastupidavust kõrgele temperatuurile, edasi mehaanilist tugevust ja vastupidavust keemiliste ainete toimele (sulanud metallid, räbu, mitmed gaasid jne.).

Materjali tulekindluse astme määrab tema pehmenemistemperatuur, mis peamiselt oleneb toote keemilisest koostisest. Eristatakse mitmeid tulekindlaid materjale (dinas, šamott jt.).

Dinas koosneb peaaegu täielikult sulanud ränidioksüüdist (sisaldab vähemalt 92% SiO_2). Dinase valmistamise tooraineks on kvartsiit — kivim, mis koosneb peamiselt kvartsist (sisaldab 96—98% SiO_2).

Lisades peeneks jahvatatud kvartsiidile lubjapiima, saadakse dinasemass, millest vormitakse tooted. Kuivanud tooted põletatakse (7—10 ööpäeva jooksul), soojendades neid kuni 1500°-ni C; sellele järgneb aeglane jahutamine (4—6 ööpäeva jooksul).

Dinast kasutatakse tööstuslikkude ahjude ehitamisel: martään-, elekterterase-, klaasisulatamisahjud jne.

Dinase paremused: mehaaniline vastupidavus (säilitab oma kuju peaaegu kuni sulamise momendini), happekindlus, väike gaasiläbilaskvus.

Šamott on tugevasti põletatud ja siis uuesti peenestatud tulekindel savi. Savi ja eelpõletatud šamotiterade segule lisandatakse vett kuni plastilise massi saamiseni. Saadud massist valmistatud tooted kuivatatakse hoolikalt ja põletatakse temperatuuril

1300—1425° C. Šamotist valmistatakse tiigleid, retorte, muhvelahje, klaasisulatamispotte, tulekindlaid kive jne.

Olenevalt šamotimassi koostisest eristatakse: normaalset šamotti (valmistatakse puhtast tulekindlast savist), aluselist šamotti [valmistatakse alumiiniumoksüüdi (Al_2O_3) lisandamisega] ja happelist šamotti (kui massis on šamott kas täielikult või osaliselt asendatud kvartsliivaga).

Šamott-toodete sulamistemperatuur on umbes 1700° C, kuna aluselisel šamotil see tõuseb kuni 1900°-ni C.

Mainime siin ka mõningaid teisi tulekindlaid materjale, näiteks magnesiitkive, mis sisaldavad vähemalt 90% MgO ja millede sulamistemperatuur on umbes 2000° C (puhas magneesiumoksüüd sulab temperatuuril ligi 2800° C). Siia kuuluvad ka dolomiitkivid, mis on valmistatud dolomiidist (mineraalist koostisega $MgCO_3 \cdot CaCO_3$).

Dolomiidi põletamisel muutuvad kaltsium- ja magneesiumkarbonaat kaltsium- ja magneesiumoksüüdiks — CaO ja MgO. Sulamistemperatuur on umbes 1880° C.

Tehnikas kasutatakse veel rida spetsiaalseid tulekindlaid materjale. Siia kuuluvad kromiit-, tsirkoonium- ja süsinikku sisaldavad tooted, samuti ka mitmesugused karbiidid ja nitriidid.

Mõnede elementide nitriidid ja karbiidid on eriti kõrge sulamistemperatuuriga. Näiteks boornitriid (BN) sulab temperatuuril umbes 3000° C, titaannitriidi (TiN) ja titaankarbiidi (TiC) segu sulab temperatuuril 3222° C; sulam, mis koosneb 4 g-molist talliumkarbiidist ja 1 g-molist tsirkooniumkarbiidist, — 3932° C, kuna segu, mis koosneb 4 g-molist talliumkarbiidist ja 1 g-molist hafniumkarbiidist (HfC), ei sula isegi temperatuuril 4215° C.

§ 6. Tsemenditööstus. Tsement kuulub nn. sideainete hulka. Sideaineteks loetakse materjale, milledel veega segatult on omadus harilikul temperatuuril kivistuda.

Sideained jagunevad orgaanilisteks (vaigud, liimid jt.) ja mineraalseteks (tsement, lubi jt.). Mineraalsed sideained jagunevad omakorda õhk- ja hüdraulilisteks sideaineteks.

Õhksideainete hulka kuuluvad õhu käes kivistuvad sideained, näiteks lubi, krohvikips, kips, soreltsement jt.

Hüdraulilised sideained võivad kivistuda ja kestvalt säilitada oma tugevust nii õhus kui ka vees. Siia kuuluvad portlandtsement, romaantsement jt.

Tsemendi lähteaineks on lubjakivi ja savi segu. Kasutatakse ka looduslikku merglit (savine lubjakivi), kui tema koostis vastab tsemenditööstuse nõuetele. NSV Liidus leidub sellist merglit näiteks Novorossiiski rajoonis. Merglit (või lubjakivi ja savi kunstlikku segu) põletatakse erilistes ahjudes, mis kujutavad enesest suuri pöörlevaid silindreid.

Temperatuuril 1400—1500° C mass paakub; moodustuvad keerulise koostisega silikaadid. Ahjust tulevat paakunud materjali

nimetatakse klinkriks. Klinkrite jahvatamisel saadud pulber pakitakse tünnidesse või kottidesse ja turustatakse portlandtsemendi nimetuse all. Valmis tsement on peenike rohekashall pulber. Portlandtsemendi ligikaudne koostis: 62—65% CaO, 21—23% SiO_2, 6—8% Al_2O_3, 2—3% MgO, 2—3% Fe_2O_3; ülejäänu — lisandid.

Portlandtsemendi kvaliteeti määratakse teatud määral tema koostisse kuuluvate üksikute oksüüdide hulgalise vahekorraga. Tsementi iseloomustab niinimetatud hüdrauliline moodul H, mis väljendab tsemendi koostisse kuuluvate ja kaaluprotsentides avaldatud aluseliste ning happeliste oksüüdide suhet[1]:

$$H = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}.$$

Heade tsemendisortide hüdrauliline moodul võrdub ligikaudu kahega.

Tsementi tarvitatakse tavaliselt koos liivaga. Tsemendi ja liiva segust valmistatakse vee lisandamisega tainas, mida tarvitatakse valamisel, krohvimisel jne. Tainas, kaotades aegamööda liikuvuse ja edasi plastilisuse, läheb üle mehaanilist tugevust veel mitte omavasse tahkesse olekusse; toimub, nagu öeldakse, tsemendi tardumine. Sellele järgneb massi kõvenemise protsess: tahke aine muutub aegamööda kivitaoliseks, omandades suure mehaanilise tugevuse.

Tsemendimassile killustiku, kruusa ja selletaoliste ainete lisandamisega segamisel saadakse betoon.

Raudbetooni saadakse, kui betoonis asub raudlattidest, varrastest, traadist jne. armatuur.

Raud seondub hästi betooniga, moodustades vastupidava massi, mis ei purune tavaliste temperatuuri kõikumiste (raua ja betooni ruumpaisumise koefitsiendid on peaaegu võrdsed) juures. Raudbetoonil on suur mehaaniline vastupidavus ning suur surve- ja tõmbetugevus.

Portlandtsemendist tunduvalt vähemal määral kasutatakse nn. romaantsementi. Teda saadakse looduslikkude merglite põletamisel allpool nende paakumistemperatuuri (900—1000° C), millele järgneb produkti peenjahvatus.

§ 7. Klaasitööstus. Tavaline klaas on leelis- ja leelismuldmetallide silikaatide ning suure hulga ränidioksüüdi (SiO_2) sulam. Klaasi koostis on väljendatav üldvalemiga

$$xR_2O \cdot yRO \cdot zSiO_2$$

[1] Amfoteersed oksüüdid Al_2O_3 ja Fe_2O_3 on arvatud happeliste hulka.

kus: R_2O — leelismetalloksüüd (Na_2O, K_2O, Li_2O jt.),
RO — leelismuldmetalloksüüd (CaO, MgO, BaO),
SiO_2 — happeline oksüüd (ränidioksüüd).

Leelismetallide rühma oksüüdid vähendavad klaasi viskoossust ja sulamistemperatuuri ning samuti tema kõvadust. Leelismuldmetallide rühma oksüüdid tõstavad klaasi keemilist vastupidavust, kuna happelise rühma oksüüdid (SiO_2, mõnikord ka Al_2O_3, B_2O_3, P_2O_5 jt.) annavad klaasile kõrge termilise, keemilise ja mehaanilise vastupidavuse.

Olenevalt sellest, missugust klaasisorti soovitakse valmistada, valitakse vastavalt ka klaasi tekitavate ainete koostis. Nii saadakse tavalist valget klaasi sooda (Na_2CO_3) ja kriidi ($CaCO_3$) segu sulatamisel suure hulga ränidioksüüdiga (valge liivaga, SiO_2). Nende ainete segu kuumutatakse erilistes ahjudes, kus temperatuuril 700° C ja kõrgemal toimub reaktsioon segu koosteosade vahel: naatrium- ja kaltsiumkarbonaat lagunevad ning tekivad naatrium- ja kaltsiumsilikaat, eraldub süsinikdioksüüd ja sulades muutub mass klaasiks.

Reaktsioonide võrrandid:

1. Naatriumsilikaadi tekkimine soodast (sooda — $Na_2CO_3 = Na_2O \cdot CO_2$, naatriumsilikaat — $Na_2SiO_3 = Na_2O \cdot SiO_2$):

$$Na_2O \cdot CO_2 + SiO_2 = Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2\uparrow$$

ehk

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

2. Kaltsiumsilikaadi tekkimine kriidist (kriit — $CaCO_3 = CaO \cdot CO_2$, kaltsiumsilikaat — $CaSiO_3 = CaO \cdot SiO_2$):

$$CaO \cdot CO_2 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + CO_2\uparrow$$

ehk

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

Seejärel tõstetakse massi temperatuur 1200—1260°-ni. Mass hoitakse sellel temperatuuril kuni gaaside täieliku eraldumiseni temast. Seejuures toimub klaasi valastumine.

Saadud soolade Na_2SiO_3 ja $CaSiO_3$ sulam ühes ränidioksüüdi (SiO_2) liiaga ongi klaas. Tavalise klaasi koostist võib ligikaudu väljendada valemiga

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

Kuid olenevalt klaasi sordist võib oksüüdide suhe tugevasti kõikuda. Tavalise aknaklaasi keskmine koostis on: SiO_2 — 74,9%, Na_2O — 16,7%, CaO — 7,6% ja $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ kokku 0,8%.

Torud klaasi puhumiseks (tavaline laboratooriumiklaas): SiO_2 — 68,4%, Na_2O — 9,4%, K_2O — 7,1%, CaO — 8,5%, Al_2O_3 — 3,9% ja B_2O_3 — 2,7%.

Sulanud klaasi jahtumisel ei täheldata sulamistäpile vastavaid temperatuuri peatusi (mis on iseloomustav kristalluvate ainete jahtumisel). Klaasi viskoossus kasvab pidevalt, vedela oleku väikestelt suurustelt kuni jahtunud klaasi väga suurteni. Röntgenanalüüs näitab klaasi ja vedelikkude struktuuri sarnasust. Seepärast vaadatakse klaasile kui allajahutatud vedelikule.

Väga kauaaegsel seismisel võivad klaasi koosteosad välja kristalluda. Klaas muutub tuhmiks, läbipaistmatuks. Klaasi komponentide kristallumine tingib ka klaastoodete näivalt põhjuseta isepurunemist, mida täheldatakse mõnikord praktikas nende hoidmisel jne.

On olemas suur hulk klaasisorte, mida valmistatakse mitmesugusteks otstarveteks. Kui võtta sooda (Na_2CO_3) asemel potast (K_2CO_3), asendub klaasis naatriumsilikaat kaaliumsilikaadiga (K_2SiO_3). Sel viisil saadakse parimaid aknaklaasi (böömi) ja nõudeklaasi sorte. Kaaliumklaas on väga puhas, värvuseta, ilusa läikega ja raskesti sulav. Kui asendada kaltsiumoksüüd seatina(II)oksüüdiga (PbO), saadakse kristallklaas ja elektripirniklaas. Seatinaklaasid on suure valgusemurdmisvõimega ja ilusa läikega. Väga vastupidav on „pyrex'iks" nimetatud klaasisort. Sellest klaasist tooted on mitmesuguste reaktiivide toimele väga vastupidavad, samuti järskudele temperatuuri kõikumistele (300° C piirides) ja on mehaaniliselt tugevamad kui harilikust klaasist samad tooted. Pyrex-klaasi koostis on: umbes 80% SiO_2, 11—14% B_2O_3, umbes 2% Al_2O_3, alla 1% CaO ja 5—6% $Na_2O + K_2O$. Sellest klaasist valmistatakse laboratooriuminõud ja -riistad ning rida majapidamistooteid (kööginõud: kastrulid, pannid jne.). Mainime veel tripleks-klaasi, mida saadakse mõnede klaastahvlite kokkuliimimisel läbipaistvate eriliimidega (tselluloid, atsetaatselluloos). Tripleks-klaas ei anna purunemisel kilde. Seepärast leiab ta kasutamist transpordis (autod, lennukid jne.). Tripleksklaas on hea kõlasummutaja.

On olemas erilised termomeetriklaasid; toodetakse ka ultraviolettkiiri läbilaskvat klaasi, nn. uvioolklaasi (harilik aknaklaas ei lase peaaegu üldse läbi päikesespektri ultraviolettkiiri). Uvioolklaasi kasutamine on väga hinnatav haiglates, sanatooriumides ning üldse ravi- ja õppeasutistes. On olemas klaase, mis lasevad läbi ainult valguskiiri, kuid mitte soojuskiiri. Akende klaasimine selliste klaasidega omab suurt tähtsust kuuma kliimaga kohtades. On olemas ka rida teisi eriklaase. Lõpuks mainime, et viimasel ajal on hakatud valmistama klaasist kiudusid ja riiet. Klaasriie on tugev, tulekindel ja ilusa läikega. Samuti valmistatakse klaasist vilti, matte, vatti jne.

Tavaline pudeliklaas on värvitud roheliseks kahevalentse raua sooladega. Värvilisi klaase saadakse mitmesuguste peenestatud lisandite lisandamisega sulanud massile. Koobalt(II)oksüüd (CoO) värvib klaasi siniseks, vask(I)oksüüd (Cu_2O) — punaseks, kroom(III)oksüüd (Cr_2O_3) — ereroheliseks. Väike hulk peenestatud metalliist hõbedat annab klaasile kollase värvuse, kuld — ilusa punase värvuse (rubiinklaas) jne.

Läbipaistmatud klaasid, mis on saadud klaasi tavaliste koosteosade sulatamisel tina- või tsinkoksüüdiga (või mõnede teiste oksüüdidega), kujutavad enesest emaili, mida kasutatakse nii

emaileeritud nõude (pangede, kastrulite jne.) kui ka keemiatööstuse aparatuuri valmistamisel.

§ 8. Räni ühendid fluoriga. Ränitetrafluoriid tekib fluori vahetul reageerimisel räniga, kuid samuti fluorvesinikhappe toimel ränidioksüüdisse:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Ränitetrafluoriid on gaas. Madalal temperatuuril moodustab veega heksafluorränihappe (H_2SiF_6):

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

(tekkinud ränihape on väikese lahustuvusega ja filtrimisega eraldatav).

Fluorränihape on tugev hape. Ta moodustab rea soolasid, mida nimetatakse fluosilikaatideks. Nendest nimetame naatriumfluosilikaati (Na_2SiF_6) — vees raskesti lahustuvat peenikest valget pulbrit. Kasutatakse mitmesuguste emailide valmistamiseks ja põllumajanduses kahjurite tõrje vahendina. Seda soola saadakse suurtes hulkades superfosfaadi ja teiste väetiste tootmisel apatiitides tekkinud jäätmete ärakasutamisel (apatiidid sisaldavad CaF_2).

§ 9. Ülevaade süsinikurühma elementidest. Põhilised andmed selle rühma elementide aatomite struktuurist:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomi positiivne laeng	Elektronide üldarv	Elektronide arv üksikutes kihtides					
					K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
C	12,01	6	+6	6	2	4				
Si	28,06	14	+14	14	2	8	4			
Ge	72,60	32	+32	32	2	8	18	4		
Sn	118,70	50	+50	50	2	8	18	18	4	
Pb	207,21	82	+82	82	2	8	18	32	18	4

Andmetest selgub, et süsinikurühma elementide aatomite väliskihis on 4 elektroni. Vastavalt sellele on nende suurim positiivne valents +4 ja negatiivne —4. Ühtlasi annavad need elemendid ka ühendeid, milledes nad on positiivselt kahevalentsed.

Süsinikurühma elementide aatomite välise elektronkihi struktuur kihis leiduva suurema elektronide arvuga iseloomustab neid elemente kui metalloide. Metalloidne iseloom aga avaldub selgelt ainult rühma kahel esimesel elemendil — süsinikul ja ränil. Aatomi

massi ja ruumala kasvamisega koos vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisega aatomis tugevnevad seaduspäraselt ka elemendi metallilised omadused, kuna metalloidsed omadused kahanevad. See seaduspärasus, mida märkisime varem käsitletud rühmadel, on kehtiv ka süsinikurühma elementide puhul. Element germaanium (Ge) on amfoteerne, kuna tinal ja seatinal on metallilised omadused leeliseste omaduste üle tugevas ülekaalus (metallilisi elemente käsitletakse osas „Metallid").

§ 10. Boor ja tema ühendid. Boor on III rühma element. Tema aatomi struktuur: +5|2) 3). Boor on ühendites positiivselt kolmevalentne.

Boor on looduses suhteliselt vähelevinud element. NSV Liidus Pjatigorski lähedal leidub rikkalikke boori ühendi — datoliidi — lademeid. Datoliit on mineraal, tema valem: $Ca_2H_2B_2Si_2O_{10}$ või oksüüdide ühendina: $2CaO \cdot H_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Datoliidist on aga raske boori saada. Hiljuti avastati Inderi järve piirkonnas (Kasahstani NSV-s) uusi rikkalikke boori sisaldavate mineraalide lademeid, milledest boori ühendid on kergemini kättesaadavad: ašariit ($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), kolemaniit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$), hüdroboratsiit ($CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$) jt.

Boor moodustab vesinikuga rea ühendeid (boorvesinikud ehk boraanid). Lihtsaim neist on B_2H_6 (gaasitaoline). Boraan koostisega BH_3 on tundmatu. Hapnikuga moodustab boor boorhappe anhüdriidi (B_2O_3), millele vastab b o o r h a p e (H_3BO_3). Boorhape esineb läikivate lehekujuliste või värvuseta peente kristallidena. Lahustub kergesti vees (eriti kuumas). Boorhape on väga nõrk, keemiliselt väheaktiivne hape. Soojendamisel kaotab boorhape vee, muutub algul metaboorhappeks (HBO_2), siis tetraboorhappeks ($H_2B_4O_7$) ja lõpuks boorhappe anhüdriidiks (B_2O_3). Vees lahustumisel muutuvad kõik need ühendid jälle boorhappeks.

Boorhapet kasutatakse arstiteaduses (antiseptikumina), mõnede värvide, emailide jne. tootmisel.

Leelised boorhappega reageerides ei moodusta mitte ortoboorhappe (H_3BO_3), vaid tetraboorhappe ($H_2B_4O_7$) soolasid.

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Boorhappe soolad hüdrolüüsuvad.

Tetraboorhappe sool koostisega $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ on b o o r a k s (dinaatriumtetraboraat). Booraks moodustab suuri värvuseta kristalle, millede pind kergesti porsub.

Booraksit kasutatakse portselan- ja fajansstoodete kergesti sulava glasuuri ning eriti raudnõude katmiseks vajatava emaili

valmistamiseks. Peale selle kasutatakse boori ühendeid optiliste jt. klaasi eri sortide valmistamisel, naha- ja tekstiiltööstuses, metallide jootmisel ja keevitamisel ning viimasel ajal ka põllumajanduses nn. „mikroväetisena" [1].

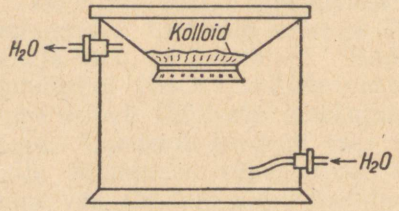
Nagu juba tähendatud, on boor metalloid. Ta on selgelt avalduv happetekitaja. Boori metalloidsed omadused on seotud iooni B^{+++} väikese raadiusega ja suhteliselt suure laenguga. Kuid boor avaldab ka selliseid omadusi, mis lähendavad teda metallidele, ja nimelt: boorhape on nõrk hape; ta moodustab soolataolisi ühendeid, milledes ta esineb metallina, näiteks $B(HSO_4)_3$, BPO_4 jt. Boorile järgnev selle rühma element alumiinium on amfoteerne metall.

[1] Mikroväetiste hulka arvatakse väetised, mis sisaldavad boori, vaske, mangaani ja teisi elemente, mida taimed vajavad suhteliselt väikestes hulkades.

XIX peatükk.

Kolloidid.

§ 1. Kolloidide üldmõiste. Tegeldes lahuste uurimisega avastas Thomas Graham (loe: greiem) möödunud sajandi 60-ndatel aastatel, et liimi, želatiini, munavalge ja muude seesuguste ainete lahustel on võrreldes soola, suhkru ja teiste selliste ainete lahustega rida erinevaid omadusi. Selgus, et liim ja selletaolised ained ei suuda lahustunud olekus loomakilet (näiteks härjapõit) või pärgamenti läbida. Katsetel kasutas Graham väga lihtsat seadet, mida nimetatakse dialüsaatoriks (joon. 90).



Joon. 90. Grahami dialüsaator.

Dialüsaator on pärgament- või härjapõiest põhjaga klaasnõu. Nõu uuritava vedelikuga asetatakse veega täidetud avarasse anumasse.

Näiteks kui dialüsaatorisse on valatud liimi vesilahust, siis pole võimalik tõestada liimi olemasolu välimises anumas isegi küllalt pika aja möödumisel. Samal ajal aga keedusoola, suhkru ja muude selliste ainete lahused läbivad dialüsaatori membraani.

Edasi, kui asetada tükk suhkrut vette ja jätta ta seisma, siis suhkur lahustub ja difundeerudes jaotub ühtlaselt kogu vedelikus isegi siis, kui vedelikku ei segata. Kui aga valada vett näiteks liimitükile, ilmneb, et liim imab vett ja tursub, kuid ei lahustu. On olemas ka aineid, mis tursuvad ja lahustuvad samaaegselt (näiteks kummiaraabik).

Graham pani tähele, et liimitaolised ained ei oma tahkes olekus kristallilist struktuuri, vaid osutuvad amorfseteks.

Aineid nagu liim, želatiin, valk jt. nimetas Graham kolloidi-

deks. Ained, mis lahustunud olekus läbivad dialüsaatori membraani, moodustavad Grahami tähelepanekute järgi tahkes olekus kristalle, mispärast ta nimetas neid kristalloididekS.

Graham arvas, et nimetatud tunnuse põhjal võib kõiki aineid jagada kahte klassi: kolloididekS ja kristalloididekS. Kuid hilisemad uurimised tõestasid vastuvaidlematult, et paljud ained võivad tingimustest sõltuvalt omada nii kolloidi kui ka kristalloidi omadusi. Näiteks tuleks seep tema vesilahuste omaduste tõttu arvata kolloidide hulka. Kuid lahustatuna piirituses ei oma seep kolloidi tüüpilisi omadusi. Isegi niisugune tüüpiline kristalloid, nagu seda on keedusool, annab bensoolis kolloidlahuse. Seepärast kõneldakse tänapäeval ainete kolloid- ja kristalloidolekust[1].

Grahami poolt 1861.—1862. a. avastatud kolloidide käsitelu on tänapäeval kasvanud tähtsaks keemia haruks — kolloidkeemiaks. Aine kolloidolek on looduses väga levinud. Looma- ja taimekeha tähtsamad koosteosad on kolloidolekus. Mulla kolloidid omavad esmajärgulist tähtsust tema viljakuses ja järelikult ka saagirikkuses.

Kolloididel on suur tähtsus reas tööstusharudes (kautšuki-, liimi-, naha-, kino-, fotograafia- jne. tööstuses). Tähtis osa on kolloididel ka toiduainete tööstuses (suhkru-, õlle-, tärklise-, siirupi-, kondiitri-, rasva- jne. tööstuses).

§ 2. **Disperssed süsteemid.** Mispärast ei läbi liimi, valgu jt. selliste ainete vesilahustes olevad lahustunud aineosakesed dialüsaatori poolläbilaskvat membraani, kuna suhkru ja teiste selliste ainete osakesed teda läbivad? Selle põhjus peitub selle aine osakeste suuruses, milledeks liim ja suhkur vee toimel lagunevad.

Kui mingisugune pihustatud aine on enam-vähem ühtlaselt jaotunud teise aine keskkonnas, siis saadakse nn. dispersne (ehk hiibne) süsteem. Peenestatud ainet (nagu ka lahustunud ainet) nimetatakse dispersseks faasiks ja keskkonda, milles see faas on jaotunud (s. o. lahustit), dispersioonikeskkonnaks.

Disperssete süsteemide mitmekesisus on tingitud ühelt poolt dispersse faasi (lahustunud või jaotunud aine) pihustumisastmest ja teiselt poolt nii dispersse faasi kui ka dispersioonikeskkonna (lahusti) agregaatolekust (tahke, vedel, gaasiline) (vt. tabelit lk. 420).

---

[1] Tuleb märkida, et on aineid, mis annavad ainult kolloidlahuseid. See on tingitud nende ainete struktuuri erisustest. Siia kuuluvad nn. kõrgemolekulaarsed ühendid, nagu tärklis, valgud, kautšuk jt.

Dispersete süsteemide näiteid, olenevalt nende süsteemide koosteosade agregaatolekust.

Dispersioonikeskkond (lahusti)	Dispersne faas („lahustunud aine")	Näited
Vedel	Tahke	Tärklise, liimi jt. kolloidsed vesilahused, samuti ka suspensioonid
	Vedel	Piim, koor, aurukatelde töötanud vesi (mis sisaldab määrdeõli osakesi), petrooleumi emulsioon vees jt.
	Gaasiline	Vahud, vahukoor, kreem, samuti ka gaseeritud vesi, õlu jt. vahutamise momendil
Tahke	Tahke	Rubiinklaas, milles on jaotunud kulla kolloidsed osakesed; mitmed vääriskivid, millede värvus on tingitud nendes leiduvate lisandite kolloid-dispersest olekust
	Vedel	Mineraalides lahustunud vedelikud
	Gaasiline	Mineraalides lahustunud gaasid (näiteks pimsskivi)
Gaasiline	Tahke	Suits, tolm õhus — Aerosoolid
	Vedel	Udu, pilved — Aerosoolid
	Gaasiline	Ei moodusta kolloidseid süsteeme

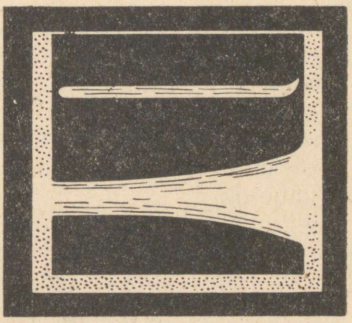
Dispersiooniastme järgi eristatakse väga mitmesuguseid dispersseid süsteeme küllalt jämedate osakeste pihustuse astmest kuni osakeste suuruseni, mis on mõõdetav millimeetri miljondike osadega. Näiteks kui võtta veidi jahu, loksutada seda veega kõrges silindris ja anda aega selgimiseks, siis tärklise ja teiste ainete jämedad osakesed setivad väga kiiresti, edasi setivad järk-järgult juba peenemad osakesed ja lõpuks jäävad vedelikku veel hõljuvad pisiosakesed, mis setivad äärmiselt aeglaselt. Sogaseid vedelikke, mis sisaldavad tahkete ainete hõljuvaid pisiosakesi, nimetatakse *suspensioonideks*. Kui dispersseks faasiks on vedelik, näiteks õli või petrooleum, saadakse *emulsioon*. Näitena olgu nimetatud riitsinusõli emulsioon vees.

Emulsioonid, mis on saadud õli lihtsal segamisel veega, kihistuvad tavaliselt kiiresti. Kuid nende püsivust saab tunduvalt tõsta, lisandades veele mõningaid aineid, mida nimetatakse *emulgaatoriteks*. Emulgaatorid (s. o. ained, mis tõstavad emulsiooni püsivust) on seep, lubjavesi, liim jt. Lubja või seebi emulsiooni

petrooleumis kasutatakse põllumajanduses võitluses kahjuritega. Riitsinusõli emulsiooni vees kasutatakse arstimina jne.[1].

Piim on põhiliselt samuti rasva emulsioon vees.

Suspensioone või emulsioone moodustavate osakeste mõõtmisel selgus, et nende läbimõõt kõigub 10 μ ja 0,1 μ = 100 mμ piirides[2]. Vees jaotunud osakesed suurusega alla 100 mμ ei seti. Need osakesed on alatises nn. Brown'i liikumises ja filterpaberi poorid ei pea neid kinni (osakesed läbivad filtri), seevastu pärgamendi poorid või härjapõiest membraan ei lase neid läbi. Selliseid lahuseid nimetatakse k o l l o i d l a h u s t e k s. Välimuselt on nad läbipaistvad. Kuid suunates nendesse tugeva valguskiirte vihu täheldatakse vedelikus heledat koonust [Tyndall'i (loe: tindall) nähtus, joon. 91].



Joon. 91. Tyndall'i nähtus.

See nähtus on tingitud sellest, et vedelikus olevad osakesed hajutavad valgust. Sellist nähtust täheldatakse näiteks siis, kui tugev päikesekiir valgustab tuba. Selles kiires on üksikud tolmukübemed hästi nähtavad, kuid väljaspool kiirt on nad nähtamatud.

Kolloidlahuste dispersse faasi osakeste suuruse määramine näitab, et nende läbimõõt on 0,1 μ ja 1 mμ vahel. Veel suuremal pihustamisel saadakse niinimetatud ehtsad lahused, milledes lahustunud aine on pihustunud üksikuteks molekulideks või ioonideks. Seega asetsevad kolloidlahuste osakesed suurusele vastavalt ühelt poolt suspensioonide ja emulsioonide ning teiselt poolt ehtsate lahuste vahel.

On olemas rida omadusi, mis olenevalt aine peenestamise määrast ilmnevad kõige intensiivsemalt mõõdete puhul, mis vastavad kolloidosakestele.

Näiteks kui veega loksutada pulbriks peenestatud ainet, saadakse sogane vedelik. Kui teatud hulka ainet peenestada üha enam ja määrata saadud pulbrite sogasust veega loksutades, siis selgub, et algul sogasus kasvab peenestamise suurenemisel; kolloidosakeste suurusele vastavate osakeste puhul saavutab sogasus oma maksimumi ja edasisel peenestamisel juba kahaneb. Analoogilist tähel-

[1] Tuleb tähendada, et tarvitades riitsinusõli emulsioonina ei tunta temale omast ebameeldivat maitset. See on huvitavaks näiteks selle kohta, et aine omadused ei olene mitte üksnes tema keemilisest koostisest, vaid ka olekust.

[2] Tuletame meelde, et väga väikeste suuruste avaldamiseks kasutatakse järgmisi ühikuid: 1 μ (mikron) = 0,001 mm; 1 mμ (millimikron) = 0,001 μ = 10^{-6} mm (miljondik millimeetrit) ja ongström (Å) = 10^{-8} cm.

datakse ka värvimisel. Näiteks suspensioon, mis sisaldab kullaosakesi suurusega ligi 10 000 Å, on täiesti värvuseta. Osakeste suuruse vähenemisel muutub kolloidse lahuse värvus esmalt siniseks, siis violetseks ja lõpuks, kui osakesed on 300 Å-st väiksemad, on lahus erepunase (rubiinse) värvusega. Edasisel peenestamisel üleminekul kulla ehtsale lahusele (mingisuguse kullasoola näol) kaob värvus peaaegu täiesti. Suurima intensiivsusega värvus on just iseloomustav kolloididele. Näiteks kolloidne hõbeda lahus omab selgelt avalduvat pruuni värvust isegi veel lahjendustel 1 : 5 000 000.

Kolloid-dispersse („lahustunud") aine iga osake võib koosneda sadadest üksikutest molekulidest. Näiteks iga kolloidse raud(III)-hüdroksüüdi [$Fe(OH)_3$] osake koosneb 400—500 molekulist (see arv võib loomulikult tunduval määral muutuda, olenevalt kolloidse lahuse saamise tingimustest, tema puhtusest ja reast teistest põhjustest). Kolloidse kulla osake sisaldab ligi miljon kulla aatomit jne.

Ainete nagu $Fe(OH)_3$, Au jt. kõrval, millede kolloidosakesed kujutavad endast molekulide või aatomite agregaate (komplekse), on olemas aineid, millede molekulid on nii suured, et nad iseenesest juba ei läbi poolläbilaskvat membraani. Niisuguseid aineid nimetatakse isegi sel juhul kolloidideks, kui nad esinevad kuivas (tahkes) olekus. Nende ainete hulka kuuluvad valgud, tärklis, tselluloos, kautšuk jt.

Seega ei ole kõikide kolloidlahuste üldtunnuseks mitte molekulide või aatomite arv kolloidosakeses, vaid dispergeerunud („lahustunud") aine osakeste kindel suurus.

Kui süsteem sisaldab enam-vähem ühesuurusi osakesi, siis nimetatakse teda *monodisperssekss*. Tegelikus elus tuleb suuremalt jaolt tegemist teha disperssete süsteemidega, millede osakeste suurus teatud piirides tugevasti kõigub. Niisuguseid süsteeme nimetatakse *polüdisperssseteks*.

Polüdisperssed süsteemid on näiteks leivatainas, kus leidub tärklise ja kliide suuri osakesi, tärklise ja valkude kolloid-dispersseid osakesi, suhkruosakesi molekulaardispersses olekus, soolaosakesi, mis elektrolüütilise dissotsiatsiooni toimel on dispergeerunud molekulist veel väiksemateks osadeks — ioonideks (ioondispersne osa). Polüdisperssed süsteemid on veel piim, muld jne.

§ 3. Kolloid-dispersse süsteemi saamine. Kolloidlahuseid võib saada mitmel viisil.

1. *Kõrgemolekulaarsete ainete lahustumine.* Paljud ained koosnevad väga suurtest molekulidest. Näiteks on punastes vereliblédes leiduva hemoglobiini molekuli ligikaudne koostis $C_{758}H_{1203}N_{195}O_{218}FeS_3$ ja sellele vastav molekulkaal 16 669. Suure molekulkaaluga osakesi on ka kautšukil, tärklisel,

valgul (liim, želatiin, munavalge jt.). Niisuguseid aineid nimetatakse kõrgemolekulaarseteks. Kõrgemolekulaarsetel lahustel on kolloidi omadused juba nende molekuli suuruse tõttu.

2. Aine mehaaniline peenestamine. Paljusid vees lahustumatuid aineid võib kestva hõõrumisega muuta nii pihustatuks, et nad on võimelised moodustama kolloidlahuseid. Niisuguste ainete hulka kuulub tärklis. Tänapäeval kasutatakse erilisi veskeid, mis peenestavad ainet dispersiooni kolloidastmeni (kolloidveskid). Kolloidveskid on suure praktilise tähtsusega. Neid kasutatakse hästi katvate mineraalvärvide saamiseks. Kolloidveskis peenestatud grafiiti kasutatakse määrdeainena. Kolloidveskites peenestatakse kummisse ja paberisse lisandatavaid aineid („täiteaineid"), samuti ka paljusid farmatseutilises, toiduainete jne. tööstuses kasutatavaid aineid.

Dispersioonimeetodiks nimetatakse kolloidlahuse saamist jämedate osakeste peenestamise teel.

3. Lahusti asendamine. Seep koosneb peamiselt stearііnhappe naatriumsoolast ($C_{17}H_{35}COONa$, naatriumstearaat). Piirituses lahustunud seep laguneb osakesteks kaaluga 306 h.-ü., mis vastab naatriumstearaadi molekulkaalule. Kui valada mõned tilgad seebi piirituslahust destilleeritud vette (s. o. kui asendada lahusti), tekib kolloidlahus. Selles lahuses olevate seebiosakeste kaalu määramisel saadakse arvud 7000 kuni 15 000 h.-ü. piirides. Järelikult seebi piirituslahuse asendamine vesilahusega põhjustab osakeste koondumist. Seebiosakesed, mis moodustavad kolloidse vesilahuse, koosnevad igaüks 20—50 naatriumstearaadi molekulist.

Kondensatsioonimeetodiks nimetatakse kolloidlahuse saamist pisiosakeste suurendamise, koondamise teel. Kondensatsioonimeetodi hulka kuulub ka kampoli kolloidlahuse saamine (tema piirituslahuse valamisel vette) jne.

4. Keemilised meetodid. Kondensatsioonimeetodite hulka kuulub ka kolloidlahuste saamine keemiliste meetoditega, mis põhinevad sellel, et paljude keemiliste reaktsioonide puhul tekkivad ained eraldatakse kolloidses dispersiooniastmes olevate osakestena. Selle tulemusena saadakse üks reaktsiooni produktidest kolloidlahusena. Näiteks keevale destilleeritud veele tilgakaupa raud(III)kloriidi lahust lisades saadakse selle soola hüdrolüüsi ja tekkinud aluseliste osakeste koondumise tulemusena raud(III)hüdroksüüdi kolloidlahus:

$$FeCl_3 + 3HOH = \boxed{Fe(OH)_3} + 3HCl$$

Ained, mis saadakse kolloidses dispersiooniastmes ja mis moodustavad kolloidlahuseid, piiratakse valemi kirjutamisel leppekohaselt raamiga.

Veel mõned näited kolloidlahuste saamise kohta keemiliste meetodite abil:

a) Väävli kolloidlahuse saamine väävelvesiniku vesilahuse aeglasel oksüdeerimisel õhuhapnikuga:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + \boxed{2S}$$

b) Väävli kolloidlahuse saamine naatriumtiosulfaadi reageerimisel väävelhappega:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + \boxed{S}$$

c) Arseensulfiidi kolloidlahuse saamine arseenishappe lahuse reageerimisel väävelvesinikuga:

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = \boxed{As_2S_3} + 6H_2O$$

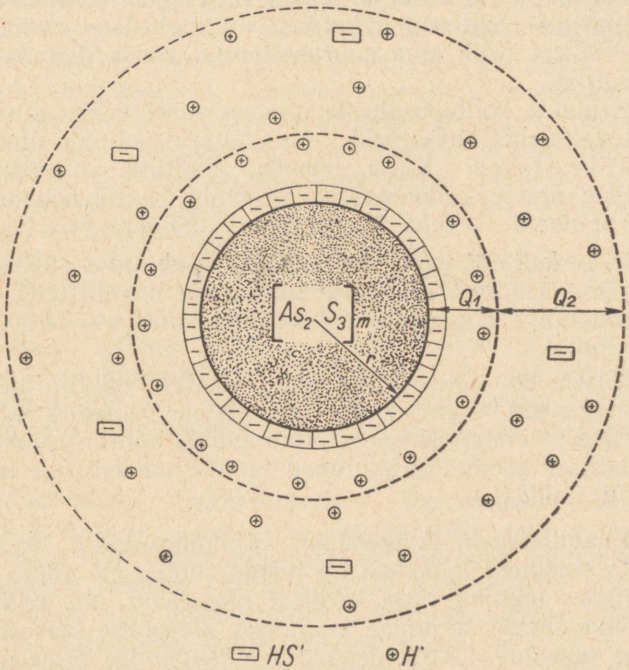
5. Metallide elektriline pihustamine. Volta kaare saamisel vee all tekivad nende metallide kolloidlahused, milledest koosnevad elektroodid. Nii saadakse hõbeda, plaatina, kulla jt. metallide kolloidlahuseid. Käsitletud juhtudel saadakse voolavad kolloidsüsteemid, mis meenutavad harilikke lahuseid. Niisuguseid kolloidsüsteeme nimetatakse sooliideks. Kui dispersioonikeskkonnaks („lahustiks") on vesi, siis nimetatakse kolloidlahuseid hüdrosooliideks, kui piiritus, siis alkosooliideks jne. Mõnikord on tekkinud kolloidsüsteemid sülditaolised (näiteks tärklisekliister, hapupiim, sült jt.). Niisuguseid kolloidsüsteeme nimetatakse tarreteks ehk geeliideks. Näiteks naatriumsilikaadi reageerimisel soolhappega:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = \boxed{H_2SiO_3} + 2NaCl$$

võib, olenevalt reageerivate ainete kontsentratsioonist, ränihapet saada kas sooli või geeli näol.

§ 4. Hüdrofiilsed ja hüdrofoobsed kolloidid. Üksikuid kolloidosakesi nimetatakse mitselliideks. Vedelikku, milles hõljuvad üksikud mitsellid, nimetatakse intermitsellaarseks vedelikuks. Mitsellid neelavad (adsorbeerivad) oma pinnale intermitsellaarses vedelikus asuvaid elektrolüütide ioone. Adsorbeerides elektriliselt laetud ioone omandavad mitsellid ise elektrilaengu. Katioonide adsorbeerimisel omandavad mitsellid positiivse ja anioonide adsor-

beerimisel negatiivse laengu. Näiteks H_3AsO_3 reageerimisel H_2S-ga tekkinud As_2S_3 kolloidosakesed adsorbeerivad HS'-anioone ja omandavad ise negatiivse laengu (joon. 92). Raud(III)kloriidi hüdrolüüsil tekkinud raud(III)hüdroksüüdi kolloidosakesed adsorbeerivad raua $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ katioone ja omandavad positiivse laengu. Kõik



Joon. 92. As_2S_3 mitselli ehituse skeem.

antud aine mitsellid, adsorbeerides ühesuguseid ioone, omandavad ühenimelise laengu. Seetõttu mitsellid tõukuvad üksteisest eemale ja ei saa koonduda suurteks sadestuvateks osakesteks. Seega annab mitselli laeng kolloidlahusele püsivuse (stabiilsuse).

Kolloidosake, adsorbeerides ioone, muutub ise nagu suureks iooniks. Need ühenimelise laenguga kolloid-ioonid tõukuvad üksteisest eemale, kuid samaaegselt reageerivad elektrolüüdi vastupidise laenguga ioonidega. Näiteks negatiivse laenguga kolloidne anioon As_2S_3 reageerib vesiniku katioonidega, mis tekivad vedelikus väävelvesiniku ioniseerumisel ($H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$). Ioone, milledel on kolloidosakeste suhtes vastupidine laeng ja mis reageе-

rivad viimastega, nimetatakse *vastas-ioonideks*. Joonisel 92 on kujutatud arseensulfiidi kolloidosake, mis, olles adsorbeerinud HS'-ioone, reageerib vastas-ioonidena esinevate vesiniku $H^{\cdot}$-katioonidega.

Paljude ainete kolloidosakesed, asudes vesilahustes, adsorbeerivad mitte üksnes elektrolüütide ioone, vaid ka tunduvates hulkades lahusti molekule. Selliseid kolloidosakesi ümbritsev veemolekulide kiht, nn. vesikest, võib oma suuruselt mitu korda ületada kolloidosakese suurust.

Paljude ainete kolloidosakeste reageerimisel veega muutub piir kolloidi ja vee vahel ebaselgeks. Niisuguseid kolloide nimetatakse *hüdrofiilseteks*. Kulla, hõbeda, plaatina, arseensulfiidi ja teiste selliste ainete kolloidosakesi ei ümbritse tähelepanu vääriv vesikest. Selliseid aineid nimetatakse *hüdrofoobseteks*.

Hüdrofiilse kolloidi mitselli vesikest osutub tema püsivuse tähtsaks teguriks. Hüdrofiilsed kolloidid võivad moodustada suurema kontsentratsiooniga soole ja on üldse püsivamad kui hüdrofoobsete kolloidide soolid.

Hüdrofiilsete kolloidide hulka kuuluvad liim, želatiin ning teised loomsed ja taimsed valgud, kummiaraabik jne. Enamik loomade ja taimede organismide koosteosi kujutab endast hüdrofiilseid kolloide. Paljud tehnilised produktid kuuluvad samuti hüdrofiilsete kolloidide hulka (jahu, nahk jt.).

§ 5. Koagulatsioon (kalgendus). Kolloidosakeste olulisemaks erinevuseks ehtsatest lahustest on nende suhteliselt väike püsivus. Kolloidlahustes tekivad väga kergesti protsessid, mis põhjustavad osakeste omavahelist liitumist, kusjuures dispersne faas suuremalt osalt välja sadestub. Kolloidosakeste ühendumise protsessi nimetatakse *koagulatsiooniks*.

Koaguleerumist võib esile kutsuda kolloidlahuse soojendamisega (näiteks munavalge keetmine).

Paljud kolloidlahused koaguleeruvad elektrolüütide toimel. Näiteks mõningate soolade (KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ jt.) toimel arseensulfiidi soolisse sadestub see aine helvetena. Elektrolüütide toime seisab järgmises. Nagu tähendatud, on kolloidosakesed (mitsellid) ühenimelise elektrilaengu kandjad, mis takistab neid koondumast suuremateks mitsellide agregaatideks. Elektrolüütide juurdelisamisega neutraliseeritakse kolloidosakeste laeng, kuna ioonidel on nende suhtes vastupidise märgiga laeng. Selle tulemusena hakkavad mitsellid omavahel ühinema, moodustades suuri põhja sadestuvaid helbeid. Elektrolüüdi koaguleeriv toime sõltub tema ioonide

valentsist: mida kõrgem on iooni valents, seda suurem on tema koaguleeriv toime (Schulze-Hardy reegel).

Mitmekesiste kolloidlahuste osakeste laengumärk on erinev. Näiteks $Fe(OH)_3$ soolis on osakesed laetud positiivselt, As_2S_3 soolis aga negatiivselt. Mõlemate kolloidlahuste kokkuvalamisel, võetuna kindlates hulgalistes vahekordades, toimub kolloiddispersse faasi täielik koaguleerumine (vastastikune koaguleerimine).

Koaguleerumine erineb täiesti sademete saamisest tavalistes keemilistes reaktsioonides. Sademe saamiseks keemilisel teel peab sadestava reaktiivi hulk vastama reageerivate ainete stöhhiomeetrilisele suhtele (s. o. ta peab vastama reaktsiooni võrrandile). Kolloidsüsteemides ei täheldata sellist olenevust. Näiteks 1 g ammoniaaki on võimeline koaguleerima kuni 1700 g raud(III)hüdroksüüdi [$Fe(OH)_3$] tema hüdrosoolist.

Hüdrofiilsete kolloidide mitsellid on soolides tugevasti hüdratiseerunud. Kolloidosakeste vesikest on, nagu juba tähendatud, nende kolloidide hüdrosoolide stabiliseerumise teguriks (püsivuse tekitajaks). Seoses sellega on hüdrofiilsete kolloidide soolide koaguleerimine ainult elektrolüütidega raskendatud. Hüdrofiilsete kolloidide hüdrosoole saab koaguleerida elektrolüütide (elektrilaengu kõrvaldamiseks osakestelt) ja piirituse (vesikesta kõrvaldamiseks) koostööl.

§ 6. Tursumine. Peptiseerumine. Tarretumine. Kui võtta mõni kuiv hüdrofiilne kolloid ja asetada vette, siis ta adsorbeerib suuri veehulki. Seejuures aine ruumala suureneb, kahaneb kõvadus ja aine muutub tardeks. Seda protsessi nimetatakse t u r s u m i s e k s. Tursuv aine tekitab suurt rõhumist. Näiteks ühe vetika (*Laminaria*) tursumisel ilmnes rõhumine kuni 40 kg/cm^2. Ka tursuva puidu rõhumine on tunduv. Tursumisel adsorbeeritud vee hulk on suhteliselt suur. Näiteks vette asetatud želatiin adsorbeerib oma kaalust 8—10 korda rohkem vett.

Tursumisvõime on omane paljudele loomse ja taimse päritoluga tahketele kehadele. Ta avaldub hästi näiteks hernel ja üldse seemnetel, želatiinil, puidul jne.

Mõned hästi tursuvad ained imavad piiramatuid veehulki ja lähevad tahkest olekust üle vedelasse, moodustades kolloidlahuse (hüdrosooli). Seda protsessi nimetatakse p i i r a m a t u k s t u r s u m i s e k s. Vees piiramatult tursuvate ainete hulka kuulub näiteks kummiaraabik.

Tarde järkjärgulist hüdrosooliks üleminekut piiramatu tursumise puhul nimetatakse p e p t i s e e r u m i s e k s.

Mõned ained imavad vett ainult teatud tursumisastmeni. Isegi

kestval vees olemisel ei lähe nad lahusesse. Niisuguseid aineid nimetatakse *piiratult tursuvateks*. Nende hulka kuuluvad siid, paljud taimevalgud (näiteks nisuterade glutiin), tisleriliim jne.

Mõned vees piiratud tursumisega ained imavad temperatuuri tõstmisel vett piiramatul hulgal ja moodustavad järk-järgult soole. Näiteks tursub želatiin vees madalal (toa-) temperatuuril piiratult. Temperatuuri tõstmisel tekib želatiini hüdrosool, mis jahtumisel muutub tardeks. Analoogiliselt sellele, kui soojendada tärklise suspensiooni vees kõrge temperatuurini, siis ta muutub hüdrosooliks, mis peale jahtumist moodustab tärklise tarde (kliistri).

Tarde moodustumine võib toimuda ka mõnede hüdrosoolide koaguleerimisel, kui neile lisada mitmesuguseid aineid. Näiteks piim on põhiliselt rasva emulsioon valkude hüdrosoolis (peale nende leidub piimas veel teisi aineid: piimasuhkrut, mineraalaineid jne.); piima seismisel muutub piimasuhkur bakterite toimel piimahappeks ($HC_3H_5O_3$), mille mõjul toimub piimavalkude hüdrosooli koaguleerumine ühes tarde (hapupiima) moodustumisega.

§ 7. Sünerees. Pikemaaegsel seismisel toimuvad tardes järk-järgult keerulised protsessid, mis toovad enesega kaasa tarde muutumise (vananemise). Vananemise tulemuseks on vee eraldumine tarde pinnale. Vananemise kulgemisel suureneb eraldunud veehulk, kuna tarre mahult väheneb — ta tõmbub kokku. Seda nähtust nimetatakse *sünereesiks*. Näide: piimavee eraldumine hapupiima seismisel.

Sünerees ei teki eri kolloidide tarretel ühteviisi. Näiteks algab sünerees ränihappe tardel juba mõni tund peale tarde tekkimist, teistel tarretel alles mitme päeva pärast jne.

§ 8. Adsorptsioon. Lk. 377 märkisime, et aine adsorbeerimisvõime avaldub seda tugevamini, mida suurem on antud aine üldpindala. Kolloidlahuste (dispersse faasi) üksikosakeste suur üldpindala on tingitud nende väga väikestest mõõdetest.

Ettekujutuse aine üldpindala suurenemisest dispersiooniastme tõstmisel annab allpool toodud tabel, mis sisaldab andmeid 1-cm³-lise algruumalaga keha järk-järgulisel peenestamisel saadud osakeste üldpindala kohta.

Kuubi serva pikkus		Kuupide üldarv	Kõikide kuupide summaarne pindala
1 cm		1	6 cm²
1 mm = 10^{-1} cm		10^3	60 „
0,1 mm = 10^{-2} cm		10^6	600 „
0,01 mm = 10^{-3} cm		10^9	6000 „
1 μ = 10^{-4} cm		10^{12}	6 m²
0,1 μ = 10^{-5} cm	kolloidne dispersus	10^{15}	60 „
0,01 μ = 10^{-6} cm		10^{18}	600 „
1 mμ = 10^{-7} cm		10^{21}	6000 „

Nagu ülalpool mainitud, asuvad kolloidosakeste mõõted 0,1 μ ja 1 mμ piirides. Järelikult on selliste osakeste üldpindala kolloidlahustes väga suur. Sellest ongi tingitud dispersse faasi kõrge adsorbeerimisvõime kolloidsüsteemides. Kolloidid neelavad kergesti lahustest värvaineid, elektrolüütide ioone jne. Niisuguse kolloidolekus olevate ainete adsorptsiooni näiteks on joodi adsorbeerimine tärkliselahuse poolt, kusjuures tekib sinine, väga komplitseeritud koostisega aine, mis soojendamisel laguneb.

Adsorbendi dispersiooniastme mõju adsorptsiooni ulatusele võib jälgida järgmise katse juures (V. I. Nazorovi järgi).

Võtta küllaldane hulk savi ja jagada see 3—4 fraktsiooniks järkjärgulise uhtmise teel niiviisi, et igaüks koosneks enam-vähem ühesuguse suurusega osakestest. Võtta fraktsioonidele vastav arv korgitavaid klaassilindreid mahuga 100 cm^3. Saadud savifraktsioonidest puistata vastavatesse silindritesse 5 g ja lisada teatud hulk metüleensinist (0,3 g liitri kohta). Sulgeda silindrid ja hästi läbi loksutada. Savi settimisel on näha, et adsorptsiooniaste kasvab adsorbendi osakeste suuruse vähenemisega.

Laboratoorsed tööd.

36. töö. Raud(III)hüdroksüüdi sool.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

4%-line kolloodiumilahus, 2%-line raud(III)kloriidi ($FeCl_3$) lahus, NaCl, $AgNO_3$, Na_2SO_4, Na_2HPO_4 lahused.

b) Nõud ja seadised:

Kooniline kolb mahuga 250 cm^3, keeduklaas mahuga 1 liiter, avardatud suudmega laia klaastoru tükk, statiiv klambri ja rõngaga, pipett mahuga 10 cm^3.

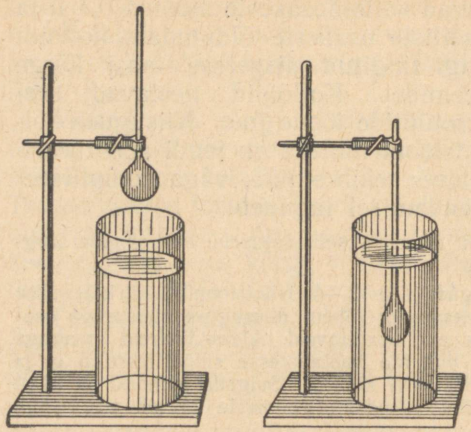
Töö teostamise kord:

1. Kolloodiumkotikese valmistamine. Täiesti puhtasse ja kuiva kolbi valada veidi kolloodiumi, kolbi keerates katta tema seinad ja põhi kolloodiumikorraga. Kolloodiumi ülejääk tagasi kallata. Kolb asetada statiivi rõngasse põhjaga ülespoole ja lasta kuivada (kuni eetrilõhna kadumiseni). Seejärel kotike ettevaatlikult välja võtta. Selleks eraldada kotike kolvi servast ja tekkinud pilusse valada ettevaatlikult vett. Kotike eraldub täielikult kolvi seinast. Kotikest pesta destilleeritud veega ja kinnitada klaasvõru külge. Kotike hoida alal destilleeritud vees.

Märkus. See töö tuleb teha aegsasti. Tihedama kotikese saamiseks kaetakse kolvi seinad kahe kolloodiumikihiga (teine — peale esimese kuivamist).

2. Raua hüdrosooli valmistamine. Koonilises kolvis soojendada kuni keemiseni 100 cm^3 destilleeritud vett. Võrgult maha võtmata (olles kõrvaldanud ainult põleti leegi) lisada väikestes kogustes 10 cm^3 2%-list $FeCl_3$ lahust. Seejärel keeta mõni minut. Mis toimub? Kirjutada raud(III)kloriidi hüdrolüüsi võrrand.

3. Valmistatud sool valada kolloodiumkotikesse ja riputada destilleeritud veega täidetud keeduklaasi (joon. 93).



Joon. 93. Dialüüs kolloodiumkotikestes.

4. Mõne aja möödudes (3—5 tundi) tõestada kloori iooni olemasolu keeduklaasi vees ($AgNO_3$ lahusega).

5. Raua hüdrosooli koaguleerimine. Nelja katseklaasi valada raua hüdrosooli ja igaühte lisada kuni sogasuse või sademe tekkimiseni järgmisi reaktiive üksikult: NaCl, Na_2SO_4 ja Na_2PO_4.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Joonestada räni aatomi ja võimalikkude ioonide skeemid.

2. Mis on ränidioksüüd? Kirjutada tema valem. Millest koosnevad kvarts, mäekristall, tulekivi, liiv?

3. Mis on kvartsklaas? Missugused on tema omadused?

4. Kirjutada vesiklaasi tavaline ja struktuurvalem. Kuidas saadakse teda ränidioksüüdist? Kirjutada reaktsiooni võrrand. Kuidas on võimalik saada metaränihapet?

5. Mis on polüränihapped? Kirjutada nende üldvalem.

6. Kaoliini valemi põhjal leida tema SiO_2-sisaldus protsentides.

7. Puhta kaoliini koostis on: H_2O — 13,92%, Al_2O_3 — 39,48% ja SiO_2 — 46,59%. Tuletada kaoliini molekulaarvalem.

8. Kui palju tuleb võtta soodat (mis sisaldab 93% Na_2CO_3), kriiti (96% $CaCO_3$) ja liiva (99% SiO_2) 30 tonni normaalklaasi valmistamiseks koostisega $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$?

9. Mis vahe on portselani ja fajansi vahel?

10. Nimetada tulekindlaid materjale. Mis on dinas, šamott?

11. Leida hüdromoodul tsemendil koostisega: CaO — 66%, SiO_2 — 21%, Al_2O_3 — 6%, Fe_2O_3 — 3,5%, MgO — 3,5%.

12. Missugustes kaaluvahekordades tuleb segada savi ja lupja, et peale põletamist saada tsementi hüdromooduliga $H = 2$? Põletatud savi koostis: SiO_2 — 70%, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ — 20%, CaO — 7% ja MgO — 3%. Lubjakivi koostis: $CaCO_3$ — 94%, $MgCO_3$ — 4% ja SiO_2 — 2%.

13. Anda ülevaade süsinikurühma elementidest. Missugused on nende aatomite välised elektronkihid? Missugust mõju avaldab vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemine?

14. Mis iseloomustab aine kolloidset olekut?

15. Mis on dispersne süsteem, dispersioonikeskkond?

16. Kuidas klassifitseeritakse dispersseid süsteeme?

17. Kuidas näeb välja lüofoobse kolloidi mitsell?

18. Nimetada tähtsamad kolloidlahuste valmistamise menetlused.

19. Mis on koaguleerumine, peptiseerumine?

20. Mis on adsorptsioon? Kolloidosakeste summaarse pindala osa adsorptsiooniprotsessis?

21. Mis on sool ja mis on geel? Mis on suspensioon, emulsioon, aerosool?

XX peatükk.

Metallid. Üldomadused.

§ 1. Metallide füüsilised omadused. Lihtainete hulgas on metalle arvuliselt rohkem kui metalloide: 92 tuntud elemendist on 68, s. o. 74% metallid. Teistest 24 elemendist omavad 11 mõningaid metallidele iseloomustavaid omadusi. Tehnikas ja tavalises elus kasutatakse kõige rohkem rauda, alumiiniumi, tsinki, seatina, vaske, tina, hõbedat, kulda, elavhõbedat jt. Väga suurt tehnilist tähtsust omab rida nende metallide sulameid haruldasemate metallidega (volframiga, nikliga, vanaadiumiga, molübdeeniga, kroomiga jt.).

Metallid on head soojuse- ja elektrijuhid. Läbides metalljuhtmeid ei kanna elekter ainet edasi (metalliline juhtivus ehk esimese liigi juhtivus). Soojuse- ja elektrijuhtivuse järgi reastuvad metallid ligikaudu ühes ja samas järjestuses: parimad juhid — hõbe ja vask, siis — kuld, alumiinium ja raud, halvad juhid — seatina ja elavhõbe. Järelikult on metallide soojusejuhtivuse suhe elektrijuhtivusega peaaegu püsiv suurus (Wiedemann-Franz'i seadus).

Metalle iseloomustavaks iseärasuseks on nende eriline „metalne" läige, mis on tingitud metallide tugevast valgusepeegeldusest. Metalli valgusepeegelduse, tema soojuse- ja elektrijuhtivuse vahel valitseb kindel parallelism: mida tugevam on metalli valgusepeegeldus, seda paremini juhib ta elektrit ja soojust. Nii nagu vask, hõbe ja kuld on tugevaima valgusepeegeldusega, nii osutuvad nad ka parimateks elektri- ja soojusejuhtideks.

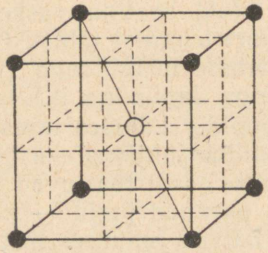
Kuid üksnes metallidele iseloomustavate füüsiliste omaduste põhjal ei ole võimalik alati eraldada metalle metalloididest. On lihtaineid, mis välimuselt meenutavad metalle, kuid tunduval määral avaldavad metalloidide omadusi. Näiteks omab arseen lihtainena metalset läiget, kuid omadustelt tuleb ta arvata metalloidide hulka. Ka kristalne jood omab läiget, kuigi ta on tüüpiline metalloid.

Tuleb tähendada, et metalset läiget täheldatakse tavaliselt

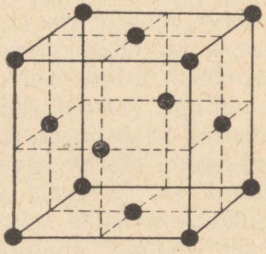
ainult neil juhtudel, kui metall moodustab pideva, sileda pinna. Enamik metalle (välja arvatud magneesium ja alumiinium) on pulbri kujul kas musta või tumehalli värvusega. Kuld õhukese lehena on rohelise värvusega. Üldiselt on metallid läbipaistmatud.

Kõik metallid (välja arvatud elavhõbe) on harilikul temperatuuril tahked ained, kuid kõvaduse astmelt erinevad üksteisest tunduvalt: kaalium ja naatrium meenutavad vaha (noaga kergesti lõigatavad), kuna kroom läheneb kõvaduselt teemandile (kriimustab klaasi).

Metallide uurimine röntgenikiirtega näitas, et nad omavad kõik kristallilist struktuuri (metalle amorfses olekus ei ole seni avastatud). On kindlaks tehtud, et metallide aatomid asetsevad ruumis üksteise suhtes kindla korrapärasusega, moodustades kristallvõre. Harilikul temperatuuril asetsevad raua aatomid kuubi tippudes ja selle keskkohas (joon. 94). Niisugust kristallvõret nimetatakse ruumtsentreeritud kuubiliseks kristallvõreks. Sellise kristallvõre moodustavad leelismetallide (naatriumi, kaaliumi, liitiumi jt.), kroomi, vanaadiumi,



Joon. 94. Ruumtsentreeritud kuubiline kristallvõre.



Joon. 95. Tahktsentreeritud kuubiline kristallvõre.

volframi, molübdeeni jt. aatomid. Alumiiniumi iseloomustab teistsugune kristallvõre. Alumiiniumi aatomid asetsevad nii kuubi tippudes kui ka tema tahkude keskkohtades (joon. 95). Sellist kristallvõret nimetatakse tahktsentreeritud kuubiliseks kristallvõreks. Selle tüübi kohast kristallvõret omavad leelismuldmetallid plaatina, vask, hõbe, nikkel, seatina, kuld jt. metallid.

Metalle iseloomustab nende sepistatavus. Kuid ka see omadus ei avaldu kõikidel metallidel ühesuguselt. Õhukesteks lehekesteks saab kõige paremini sepistada kulda, hõbedat ja vaske, kõige halvemini — vismutit ja mangaani.

Analoogiliselt sellele asuvad peenikeseks traadiks tõmbamise (s. t. venivuse) seisukohalt esikohtadel kuld ja hõbe, viimastel kohtadel — vismut ja mangaan.

Erikaalu järgi jagatakse metallid leppeliselt kahte rühma: metalle, mille erikaal on väiksem kui 5, nimetatakse kerge-

metallideks, metalle erikaaluga üle 5 — raskemetallideks. Allpool on toodud mõnede metallide erikaalud ja sulamistemperatuurid.

Neist andmetest selgub, et ka metallide sulamistemperatuurid järsult üksteisest erinevad. Elavhõbeda sulamistemperatuur on —39° C, kaaliumi oma 63,5° C, kuna volfram sulab alles temperatuuril 3400° C.

Metalli nimetus	Aatomkaal	Erikaal	Sulamistemperatuur (°C)
Kergemetallid			
Liitium (Li)	6,94	0,53	179
Kaalium (K)	39,096	0,86	63,5
Naatrium (Na)	22,997	0,97	98
Rubiidium (Rb)	85,48	1,52	39
Kaltsium (Ca)	40,08	1,55	851
Magneesium (Mg)	24,32	1,74	650
Tseesium (Cs)	132,91	1,87	28,5
Alumiinium (Al)	26,97	2,7	659
Baarium (Ba)	137,36	3,6	704
Raskemetallid			
Antimon (Sb)	121,76	6,7	631
Kroom (Cr)	52,01	7,2	1890
Tsink (Zn)	65,38	7,1	419
Tina (Sn)	118,7	7,3	232
Raud (Fe)	55,85	7,9	1535
Nikkel (Ni)	58,69	8,8	1455
Vask (Cu)	63,57	8,9	1083
Hõbe (Ag)	107,88	10,5	961
Seatina (Pb)	207,21	11,34	327
Elavhõbe (Hg)	200,61	13,6	—39
Volfram (W)	183,92	19,2	3400
Kuld (Au)	197,2	19,3	1063
Plaatina (Pt)	195,23	21,5	1773
Osmium (Os)	190,2	22,5	2500

Hõõguvalt metallilt kiirguva valguse värvus oleneb temperatuurist (hõõgvärvusest). Temperatuurid, mis vastavad hõõguva raua eri helendustele, on umbes järgmised:

Hõõgvärvused	Hõõguva metalli ligikaudne temperatuur (°C)
Tumepunane hõõgumine (pimedas)	525
Tumepunane	700
Kirsspunane	800
Helekirsspunane	900
Oranž	1000
Tumekollane	1100
Helekollane	1200
Valge	1300
Pimestav-valge hõõgumine (sädemetega)	1500

Metallide keemistemperatuurid on väga kõrged. Nii keeb kaalium temperatuuril 760° C, tsink — 907° C, vask — 2360° C, magneesium — 1380° C, raud — 2450° C. Ainult elavhõbeda keemistemperatuur on suhteliselt madal (357° C).

Aurutaolises olekus koosnevad metalli osakesed üksikutest aatomitest.

Metallid jagunevad:

1) mustadeks metallideks: raud, mangaan (ja nende mitmekesised sulamid);
2) värvilisteks metallideks:
   a) raskemetallid — vask, seatina, tina ja tsink;
   b) kergemetallid — alumiinium, magneesium, kaltsium (nende metallide nimetus „värvilised" on leppeline; tegelikult omab nendest ainult vask iseloomustavat värvust; ülejäänud on mitmesuguses heleduses hõbeda värvusega);
3) haruldasteks metallideks: liitium, berüllium, vanaadium, volfram, molübdeen, kroom, nikkel, koobalt, vismut, antimon jt.;
4) väärismetallideks: plaatina, kuld, hõbe, iriidium, osmium, roodium, pallaadium.

§ 2. **Sulamid.** Tehnikas kasutatakse metalle rohkem sulamite kui puhaste metallide näol, sest esimesed on enamikul juhtudel puhastest metallidest kõvemad ja tugevamad ning omavad paremaid tehnilisi omadusi.

Sulameid saadakse kahe või enama sulanud metalli segamisel. Kahest metallist koosnevat sulamit nimetatakse b i n a a r s e k s, kolmest metallist koosnevat — kolmekomponendiliseks jne.

Eri sulamid on oma olemuselt erinevad. Paljud binaarsed sulamid osutuvad mikroskoobilisel uurimisel kahe eri kristallvormi seguks. Näiteks tina ja seatina sulami (joodise) mikroskoobilisel uurimisel võib eristada üksikuid tina ja seatina kristalle. Mõnikord

moodustavad segatavad metallid sulatamisel kindla koostisega keemilise ühendi. Näiteks vase ja tsingi sulamite (messingite) uurimisel avastati kristalle koostisega Cu_2Zn_3. Juhul, kui mingit metalli on rohkem kui keemilise ühendi moodustamiseks vajalik, lahustub tekkinud keemiline ühend metalli liias. Tuntakse rida metallipaare, mis moodustavad sulameid — keemilisi ühendeid, näiteks Cu_3Sn, Zn_3Hg, Ag_2Zn_5 jne. Antud metallipaar moodustab sageli mitte ühe, vaid mitu keemilist ühendit, näiteks AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$, NaPb, Na_2Pb, Na_2Pb_5, Na_4Pb, Na_4Pb_9 jt. Harilikult moodustab metall ühendeid kas perioodilise süsteemi antud rühma kõikide metallidega või mitte ühegagi neist. Nii moodustavad magneesium, tsink, kadmium ja elavhõbe ühendeid esimese rühma metallidega, näiteks $NaCd_5$, $NaHg_4$ jne. Metallide valents sellistes ühendites ei vasta metalloidiühendites esinevale tavalisele valentsile.

Mõned metallid moodustavad täiesti ühtlase sulami, mida nimetatakse t a h k e k s l a h u s e k s. See leiab aset juhul, kui sulamit moodustavate elementide aatomid on võimelised üksteist kristallvõres asendama viimase struktuuri rikkumata. Sellisel asendusel saadakse täiesti ühetaolised kristallid, mis samaaegselt sisaldavad mõlemate metallide aatomeid; sellest ongi tingitud sulami täielik ühtlus (joon. 96). Selliseid sulameid nimetatakse tahketeks lahusteks. Siia kuuluvad näiteks kulla ja hõbeda, nikli ja vase sulam.

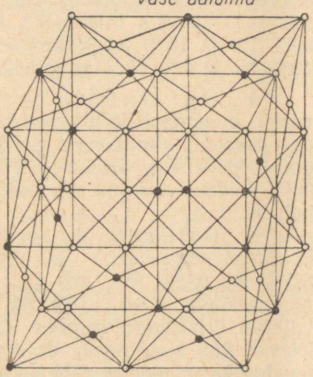
Esitatu põhjal võib sulameid nende struktuuri põhjal jaotada kolme põhitüüpi:

1. Sulamid, mis koosnevad koostemetallide tugevasti seotud kristallide segust (näiteks Sn ja Pb sulamid).

2. Sulamid, mis sisaldavad intermetallilisi ühendeid, s. o. koostemetallide keemilisi ühendeid (näiteks Au ja Zn sulam).

3. Sulamid, mis koosnevad tahkeid lahuseid moodustavatest ühtlastest (homogeensetest) segakristallidest (näiteks Au ja Ag sulam).

Leidub ka metalle, mis üksteisega sulatamisel ei segune, nagu ei segune õli ja vesi. See esineb näiteks kulla ja seatina sulatamisel. Tuleb tähendada, et metallid annavad sulameid mitte ainult omavahel, vaid ka mõningate



Joon. 96. Tahke lahuse kristallvõre.

metalloididega. Näiteks malm ja teras on raua ja süsiniku sulamid.

Sulamitel on teistsugused omadused kui neid moodustavatel koostemetallidel. Metallide sepistatavus ja venivus ning samuti ka soojuse- ja elektrijuhtivus sulamites tihti alaneb. Sulami sulamistemperatuur on tavaliselt madalam koostemetallide omast. Näiteks naatrium (sulamistemperatuur 98° C) ja kaalium (sulamistemperatuur 63,5° C) annavad toatemperatuuril vedela sulami (sulamistemperatuur 8° C). Sulamid on enamikul juhtudest kõvemad kui nende koostemetallid. Näiteks alumiinium on pehme metall. Kui lisandada sulatamisel teatud hulk vaske, kasvab alumiiniumi kõvadus tunduvalt (vt. allpool — duralumiin).

§ 3. Tähtsamad sulamid. Toome lühikese ülevaate mõningatest tehniliselt tähtsamatest sulamitest.

1. Messing — kõikuva koostisega vase ja tsingi sulam, sisaldab tavaliselt ligi 60% vaske ja 40% tsinki. Sulam „tombak" sisaldab 90% vaske ja 10% tsinki, sulam „munts-metall" — 59% vaske ja 41% tsinki. Vase ja tsingi sulamid on koostemetallidest kõvemad. Kasutatakse aparaatide, masinaosade, autoradiaatorite, kellaosade ja majapidamistarvete (samovaride, priimuste, kastrulite, lampide jne.) valmistamiseks.

2. Pronks — sulam, mida tunti juba muinasajal. Pronksi kasutatakse väga laialdaselt tema suhteliselt madala sulamistemperatuuri (900—1000° C) ja heade tehniliste omaduste tõttu. Raua avastamiseni valmistati pronksist mitmesuguseid tööriistu, relvi ja majatarbeid.

Kaasajal kasutatakse pronksi masinaosade ja kujude valmistamiseks. Mõnede eripronkside koostis: laagripronks: 89,5% Cu, 10% Sn ja 0,5% P; hammasratta pronks: 90% Cu ja 10% Sn.

3. Uushõbe — vase ja nikli sulam. Sulam on tunduvalt kõvem puhtast vasest. Suurima kõvadusega on sulam koostisega 50% Cu ja 50% Ni. Uushõbedat koostisega 53% Cu, 27% Ni ja 20% Zn kasutatakse nõude valmistamiseks. Samaks otstarbeks kasutatakse ka valget sulamit koostisega 65% Cu, 20% Zn ja 15% Ni. Elektrotehnikas kasutatakse sulameid konstantaani (59% Cu, 40% Ni ja 1% Mn) ja nikeliini (68% Cu ja 32% Ni).

4. Duralumiin — sulam, mis sisaldab peale alumiiniumi vähesel määral vaske, mangaani ja magneesiumi. Duralumiin (peale termilist töötlemist), säilitades peaaegu alumiiniumi kerguse, omab terase tugevust. Duralumiin sisaldab umbes 93—94% Al, 2,6—5,2% Cu, 0,5% Mg, 0,25—1,2% Mn ja kuni 0,7% Si. NSV Liidus toodetav duralumiin ei ole kvaliteedilt välismaa parimatest sortidest halvem.

5. Ülikerged sulamid valmistatakse magneesiumi alusel. Siia kuuluvad magnaalium ja elektron. Magnaalium sisaldab umbes 87,8% Mg, 8,5% Al, 0,2% Mn, 2% Cu, 1,0% Cd ja 0,5% Zn. Elektron sisaldab põhiliselt magneesiumi, 3,8—11,0% Al ja vähesel määral Mn, Zn, Be, Ti ja Bi. Need väikese erikaaluga (umbes 1,8) sulamid on väga vastupidavad, mille tõttu nad leiavad üha suurenevat kasutamist lennuki- ja autotööstuses. Nende sulamite puuduseks on nende vähene korrosioonikindlus.

6. Babiidid — „antifriktsiooni"- (s. o. hõõrdumist vähendavad) sulamid. Kasutatakse laagrite täisvalamisel. Valmistatakse seatina või tina alusel anti-

moni (10—16%) ja vase (2—5%) lisanditega. Viimasel ajal kuuluvad babiitide koostisse veel leelis- ja leelismuldmetallid: 1—2% baariumi ning veidi kaltsiumi ja naatriumi.

Seatinababiidid on kvaliteedilt halvemad tinababiitidest, kuid viimastest odavamad. Tinababiite kasutatakse raskemates töötingimustes, näiteks auto- ja traktorilaagrites. Selliste hulka kuulub näiteks babiit koostisega 83,5% Sn, 11% Sb ja 5,5% Cu. Seatina alusel valmistatud babiit sisaldab näiteks 72% Pb, 10% Sn, 15% Sb ja 3% Cu.

7. Jooted on metallid või sulamid, mida kasutatakse kahe metalliosa ühendamiseks (kokkujootmiseks). Sulanud olekus peab joode ühendatavate esemete pinnale hästi külge hakkama ning jahtunult mitte eralduma. Joote sulamistemperatuur peab olema madalam joodetavate metallide sulamistemperatuurist.

Vastavalt sulamistemperatuurile jagatakse jooteid kergesti sulavateks ehk pehmeteks ja raskesti sulavateks ehk kõvadeks. Viimaseid valmistatakse suurema tsingisisaldusega messingist (mida suurem on joote tsingisisaldus, seda kergemini ta sulab). Tugevuse tõstmiseks ja rabeduse vähendamiseks lisatakse jootele hõbedat. Niisuguseid jooteid nimetatakse hõbejoodeteks. Kõvade joodete koostis kõigub keskmiselt piirides: 36—65% Cu ja 35—64% Zn. Nende sulamistemperatuur asub 800—900° C vahel.

Kergesti sulavad jooted on peamiselt tina ja seatina sulamid. Kõige kergemini sulav pehme joode on koostisega 63% Sn ja 37% Pb, s. o. umbes $^2/_3$ tina ja $^1/_3$ seatina. Sellise koostisega joote sulamistemperatuur on 182° C. Eriotstarbeks võib tema sulamistemperatuuri alandada vismutit lisandades. Näiteks joode koostisega 16% Sn, 32% Pb ja 52% Bi sulab temperatuuril 96° C (vt. samuti allpool kergesti sulavatest sulamitest).

8. Kroomniklid on nikli ja kroomi sulamid, näiteks 80% Ni ja 20% Cr või 60% Ni, 25% Fe, 11% Cr ja 4% Mn (valmistatakse ka teise koostisega kroomnikleid). Kroomnikleid iseloomustab suur elektriline takistus, nad oksüdeeruvad raskesti ja säilitavad oma kõrged mehaanilised omadused ka tugeval kuumendamisel, mille tõttu neid kasutatakse elektrotehnikatööstuses (elektri-soojendusaparaatide valmistamisel).

9. Trükimetall on seatina ja antimoni (10—25%) sulam väikese tinalisandiga. Kergesti sulav ja kõva metall, millest valatakse trükitähed.

10. Kergesti sulavad sulamid. Need sulamid on madala sulamistemperatuuriga. Tuntumad on Wood'i (loe: vuud) ja Rose sulam. Nende koostis (kaaluosades):

	Bi	Pb	Sn	Cd	Sulamis-temperatuur (C°)
Wood'i sulam . .	4	2	1	1	61
Rose sulam . . .	2	1	1	—	94

Wood'i sulam sulab kuumas vees. Kergesti sulavaid sulameid kasutatakse signaaliaparatuuri valmistamisel, raadiotehnikas jne.

11. Amalgaamid on elavhõbeda ja mõne muu metalli sulamid. Mõningaid amalgaame saadakse metalli lahustumisel elavhõbedas. Kasutatakse näiteks kulla ja hõbeda eraldamisel lisanditest.

Selles paragrahvis käsitleti ainult tähtsamaid ning peamiselt värviliste metallide sulameid. Suure tehnilise tähtsusega on mustade metallide rohked sulamid (eriterased jne.), mida käsitletakse edaspidi.

§ 4. Sulamite termilise analüüsi mõiste. Sulamite uurimisel kasutatakse nn. termilist analüüsi. See seisab sulamite sulamis-

kõverate uurimises vastavalt sulamite koostisele. Uurimise tulemused avaldatakse graafiliselt sulamisdiagrammide näol.

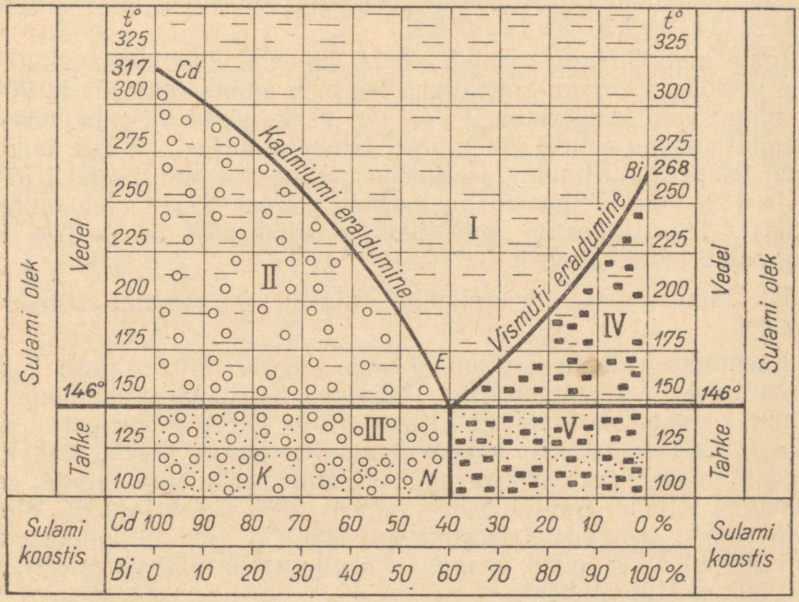
Kui näiteks metallist *A* valmistada sulamid mitmesuguse metalli *B* sisaldusega, siis selgub, et saadud sulamid sulavad madalamatel temperatuuridel kui metall *A*. Näiteks puhas vask sulab temperatuuril 1083° C, kuna vase sulam koostisega 90% vaske ja 10% hõbedat sulab temperatuuril 1020° C.

Kui valmistada mingisugusest kahest metallist rida erineva koostisega sulameid, siis iseloomustab iga sulamit temale omane sulamistemperatuur, mis on ühtlasi ka sulami kristallumise algtemperatuuriks. Allpool toodud tabelis on antud puhta kadmiumi ja vismuti ning nende mitmesuguste sulamite sulamistemperatuurid (ümardatud arvudes).

	Sulami koostis (%-des)		Sulamis-tempe-ratuur (°C)	Sulami iseloom
	Kadmium (Cd)	Vismut (Bi)		
Puhas metall Cd	100	0	317	
Sulamid	90	10	300	eel-eutektiline sulam
	80	20	280	
	70	30	260	
	60	40	230	
	50	50	190	
	40	60	146	eutektiline sulam
	30	70	170	üle-eutektiline sulam
	20	80	190	
	10	90	225	
Puhas metall Bi	0	100	268	

Sulami sulamistemperatuuri ja koostise kokkukuuluvust võib esitada graafiliselt. Joonisel 97 on toodud selline diagramm kadmiumi ja vismuti sulamite kohta. Diagrammi saamiseks jaotatakse horisontaalsirglõik 100 võrdseks osaks (joonisel 97 on ta lihtsuse mõttes jagatud ainult 10 osaks). Iga sirglõigu punktile vastab kindla koostisega sulam. Näiteks punktile *K* vastab sulam koostisega 80% Cd ja 20% Bi, punktile *N* vastab sulam koostisega 40% Cd ja 60% Bi jne. Igast punktist tõmmatakse ristsirge. Äärmisele vasakule ristsirgele kantakse kindlas mõõtkavas puhta kadmiumi sulamistemperatuur (317° C), äärmisele paremale aga puhta vis-

muti sulamistemperatuur (268° C). Vahepealsetele ristsirgetele kantakse tabelis toodud koostisega kadmiumi ja vismuti sulamite vastavad sulamistemperatuurid. Ühendades ristsirgetel leitud punktid saadakse kõver *CdEBi*, mis graafiliselt kujutab sulamistemperatuuri muutumise olenevust sulami koostisest. Seda kõverat nimetatakse sulami s u l a m i s k õ v e r a k s.



Joon. 97. Kadmiumi ja vismuti sulamite sulamisdiagramm.

Kadmiumi ja vismuti sulamite sulamiskõvera ja tabeli vaatlemisel selgub, et vismutisisalduse suurenemisega sulamis alaneb vismuti sulamistemperatuur ja saavutab miinimumi punktis *E*. Edasisel vismutisisalduse suurenemisel hakkab sulami sulamistemperatuur järk-järgult tõusma kuni puhta vismuti sulamistemperatuurini (268° C). Seega vastab punktile *E* niisugune kadmiumi ja vismuti sulam, mis nende metallide kõikidest võimalikest sulamitest omab madalaimat sulamistemperatuuri. Punkti *E* nimetatakse antud sulami e u t e k t i l i s e k s p u n k t i k s.

Kahe metalli sulamit, mille koostis vastab eutektilisele punktile, nimetatakse e u t e k t i l i s e k s s u l a m i k s ehk lihtsalt e u t e k t i k u m i k s. Niisiis:

eutektikumiks nimetatakse kahe metalli sulamit, mis omab kõige madalamat sulamistemperatuuri nende metallide kõikidest võimalikkudest sulamitest.

Sulamit, mis sisaldab esimest metalli (käesoleval juhul — kadmiumi) rohkem kui eutektikumis, nimetatakse eel-eutektiliseks sulamiks. Vastavalt sellele nimetatakse sulamit, mis sisaldab kadmiumi eutektikumiga võrreldes vähemal määral, üle-eutektiliseks sulamiks.

Igale metallipaarile vastab täiesti kindel eutektikum. Näiteks vase ja hõbeda sulami eutektikum koosneb umbes 30% Cu ja 70% Ag ning sulab temperatuuril 778° C. Kõik teised vase ja hõbeda sulamid sulavad sellest kõrgematel temperatuuridel. Kõige madalamal temperatuuril sulav seatina ja antimoni sulam sisaldab 87% Pb ja 13% Sb. Tema sulamistemperatuur on 228° C (eutektiline punkt). Tina ja seatina eutektikum sisaldab 63% Sn ja 37% Pb ning sulab temperatuuril 182° C.

Ülejäänud Sn ja Pb sulamid sulavad kõrgematel temperatuuridel.

Kasutades sulamisdiagramme võib jälgida mitmesuguse koostisega sulamite jahtumiskäiku. Jälgime, mis toimub kadmiumi ja vismuti sulami jahtumisel (joon. 97). Kõrgel temperatuuril (üle 317° C) segunevad mõlemad vedelas olekus olevad metallid ükskõik missuguses vahekorras. Hakkame jahutama mingit eel-eutektilist sulamit, mis koosneb näiteks 90% Cd-st ja 10% Bi-st. Selle sulami sulamistemperatuur on 300° C. Sulami jahutamisel kuni 300°-ni C ei toimu temaga mingisuguseid märgatavaid muutusi: sulam jääb vedelaks.

Jahutame vedela sulami kuni 280°-ni C. Sellel temperatuuril võib olla vedelas olekus ainult sulam, mis sisaldab 80% Cd ja 20% Bi, kuid võetud sulam sisaldab 90% Cd ja 10% Bi. Jahutamise tulemusena eraldub osa sulamis olevast kadmiumist kristallide kujul.

Kadmiumi kristallide eraldumine kestab seni, kuni sulas olekus mass sisaldab 20% Bi ja 80% Cd. Niiviisi saame temperatuuril 280° C süsteemi, mis koosneb vedelast ja tahkest osast. Vedel osa on kadmiumi ja vismuti sulam koostisega 20% Bi ja 80% Cd, tahke osa aga puhta kadmiumi kristallid (joon. 97, II piirkond). Kui vaadeldavat süsteemi jahutada edasi näiteks kuni 260°-ni C, siis eraldub vedelikust (sulamist) uuesti kindel hulk kadmiumi kristalle, kusjuures vedelik omab koostist 70% Cd ja 30% Bi jne. Süsteemi vedela osa kadmiumisisaldus muutub kõvera *CdE* järgi.

Süsteemi jahutamisel kuni 146°-ni C eraldub sulamist nii palju kadmiumi, et sulam omab koostist 40% Cd ja 60% Bi. See on eutektiline (kõige madalama sulamistemperatuuriga) sulam. Seepärast jahutamisel alla 146° C tardub sulam täielikult (joon. 97, III piirkond).

Analoogiliselt sellele, kui võtta näiteks sulam koostisega 10% Cd ja 90% Bi (üle-eutektiline sulam), siis eraldub tema jahutamisel kuni 190°-ni C osa vismutist ja sulam omab koostist 80% Bi ja 20% Cd jne. Süsteemi vedela osa (sulami) vismutisisaldus muutub kõvera *BiE* järgi (joon. 97, IV piirkond). Süsteemi jahutamisel kuni 146°-ni C eraldub sulamist nii palju vismutit, et ta muutub eutektiliseks ja sisaldab samuti 60% Bi ja 40% Cd. Jahutamisel alla 146° C tardub see sulam täielikult (joon. 97, V piirkond).



Joon. 98. Kahe metalli *A* ja *B* struktuuri muutused. *a* — puhta metalli *A* struktuur; *b* — kõikide eel-eutektiliste sulamite struktuur; *c* — eutektilise sulami struktuur; *d* — üle-eutektiliste sulamite struktuur; *e* — puhta metalli *B* struktuur.

Kadmiumi ja vismuti sulami struktuur ja sulamisdiagramm kujutavad binaarsete sulamite erijuhtu, kus tardumisel moodustub komponentide kristallide segu. Seda tüüpi sulamisdiagramme annavad ka seatina ja antimoni, alumiiniumi ja tina, tina ja tsingi jt. sulamid.

Üldiselt võib tähendada, et kahe metalli *A* ja *B* sulami jahutamisel:

1) eel-eutektilised sulamid moodustavad tardumisel tahke massi, mille struktuur koosneb metalli *A* jämedatest kristallidest eutektikumi ühtlases massis;

2) üle-eutektilised sulamid moodustavad tahke massi, mille struktuur koosneb metalli *B* jämedatest kristallidest eutektikumi ühtlases massis;

3) eutektiline sulam moodustab ühtlase tahke massi, mille struktuur koosneb metallide *A* ja *B* peentest kristallidest.

Käsitletu on skemaatiliselt kujutatud joonisel 98.

Sulamisdiagrammide tundmine on suure praktilise tähtsusega sulamite metallurgias. Neid kasutades võimaldub mõnikord toota üksikuid metalle puhtal kujul. Näiteks sisaldavad seatinamaagid tihti hõbedat. Sellistest maakidest toodetud seatina sisaldab mõnikord sellisel hulgal hõbedat, et osutub kasulikuks tema eraldamine seatinast. Üks selleks kasutatav menetlus on järgmine (Pattinsoni menetlus): hõbedat sisaldav seatina sulatatakse ja lastakse aeglaselt jahtuda. Sulami jahutamisel langevad algul välja puhta seatina kristallid (lähteaine sisaldab teda eutektikumi suhtes liigselt). Eralduv seatina ammutatakse kulpidega. Jahtuv sulam rikastub pidevalt hõbedaga, kuni muutub eutektiliseks. Lõpuks peale sulami saamist, mis maksimaalselt on rikastatud hõbedaga, puhutakse sellest õhku läbi. Seatina oksüdeerub ja saadakse puhas hõbe.

Käsitlesime esimese tüübi sulamite (mis koosnevad kristallide segust) sulamisdiagramme. Intermetallilisi ühendeid sisaldavate sulamite sulamisdiagrammid võivad sisaldada mitut murdekohta, s. o. mitut eutektikumi, sõltuvalt sulamis tekkinud keemiliste ühendite arvust. Tahked lahused ei anna sulamisdiagrammil murdekohti, sest nad ei moodusta eutektikumi. Selliste sulamite sulamistemperatuur muutub ühtlaselt nende koostise muutumisega.

§ 5. Metallide ja sulamite tähtsus. Metallide erandlikult suur tähtsus rahvamajanduses on tingitud nende mehaanilistest omadustest — kõvadusest, venitatavusest, sepistatavusest, tõmbe- ja väändetugevusest jne. ning samuti nende elektrijuhtivusest. Metallidest valmistatakse masinaid ja relvi. Kõik veovahendid omavad metallkonstruktsioone või -osi; metallist on valmistatud rööpad, sillad, vedurid, tsisternid, raudtee veerev koosseis; paljud uuemat tüüpi lennukid on täismetalsed; põllumajandusmasinad — traktorid, haakeriistad (sahad, äkked jt.) valmistatakse samuti peamiselt metallist. Metallid on riigikaitses esmajärgulise tähtsusega; tankid, soomusrongid, soomusautod, soomuslaevad, allveelaevad, suurtükid, mürsud jne. vajavad hiiglahulki metalle. Tööstuslikud seadmed: tööriistad, tööpingid, saed, katlad, torustikud jne. valmistatakse kõik metallist. Kaasaegsed ehitised (tööstushooned, elamud ja teised hooned) vajavad samuti palju metalli (raudbetoon). Mõnedel juhtudel on hoonete keerulised konstruktsioonid nõudnud uute sulamite leiutamist.

Metallidest on tähtsuse poolest esimesel kohal raud, mis moodustab ligi 95% kogu masinate kaalust. Kroom, volfram, mangaan ja nikkel on abimaterjalid ning neid kasutatakse peamiselt raua sulamites, mille omadusi nad tunduvalt parandavad. Üha suuremat ja suuremat tähtsust omandab alumiinium, eriti sulamite näol. Viimasel ajal kasutatakse kergete ja vastupidavate sulamite valmistamiseks ka magneesiumi. Vask on elektrotehnikas laialt kasutatav metall.

Elavhõbedat kasutatakse mitmesuguste aparaatide valmistami-

sel (termomeetrid, baromeetrid jne.). Kulda ja hõbedat kasutatakse müntide löömiseks, muude metallide katmiseks (oksüdeerumise ärahoidmiseks), kunstitoodete valmistamisel. Plaatinat kasutatakse katalüsaatorina, aga samuti ka elektri-soojendusriistade ja laboratooriumide ning tehaste happekindla aparatuuri (tiiglite, kausside jne.) valmistamiseks.

Suure tähtsusega on samuti paljude metallide keemilised ühendid, näiteks kaaliumi soolad — väetusainena, elavhõbeda soolad — desinfitseerimisvahendina (sublimaat) ja ravimina (kalomel), vase soolad — kahjurite tõrje vahendina, naatriumi soolad — tööstuses (naatriumkloriid, sooda, glaubrisool), kaltsiumi soolad — tööstuses (lubi, kips) ja põllumajanduses (mulla lupjamine) jne. Üksikute metallide soolade tähtsust käsitleti eespool.

NSV Liidu maagirikkused on ammendamatud. Ei ole sellist metalli, mida NSV Liidus ei leiduks ja mille tootmisele ei oleks asutud. NSV Liidu metallurgia on välismaa omast mitte ainult sõltumatu, vaid NSV Liidul on ka suuri võimalusi metalle eksportida.

§ 6. Metallide keemilised omadused. Metalle iseloomustavaks iseärasuseks on nende omadus moodustada ainult positiivse laenguga ioone: kõik metallid esinevad keemilistes reaktsioonides positiivse valentsiga elementidena. Erinevalt metalloididest ei moodusta nad negatiivseid ioone.

Sulamis või lahustunud soolade elektrolüüsil kanduvad positiivselt laetud metalli-ioonid katoodile ja osutuvad seega katioonideks. Katioonide hulka kuulub ka vesiniku ioon H^+.

Nagu teada, tekivad positiivse valentsiga metalli-ioonid aatomite poolt valentselektronide äraandmise teel. Metallid ja vesinik järjestatakse elektronide äraandmise kerguse järgi järgmisesse ritta (oksüdeerumise rida) (vt. lk. 148).

K Na Ba Sr Ca Al Mn Zn Fe Pb H Cu Hg Ag Pt Au

Rea algul seisavad leelismetallid — kaalium ja naatrium. Rea piirides on neil kõige väiksem afiinsus oma valentselektronide suhtes ja nad moodustavad kõige kergemini positiivseid ioone. Järelikult kulgevad nende metallide oksüdeerumise reaktsioonid kõige energilisemalt. Leelismetallide oksüüdid on kõige püsivamad. Nad lahustuvad kergesti vees leelisi moodustades, näiteks:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Ka metallidena on nad võimelised vett lagundama, seejuures eraldades vesinikku ja tekitades leelisi, näiteks:

$$2H_2O + 2K = 2KOH + H_2 \uparrow$$

Leelismetallidele järgnevad leelismuldmetallid: baarium, strontsium ja kaltsium — kahevalentsed metallid, mis moodustavad positiivseid ioone raskemini kui leelismetallid. Neil on väiksem kalduvus oksüdeerumisele, nad lagundavad nõrgemalt vett hüdroksüüdide moodustamisega jne. Piki rida paremale liikudes ilmneb, et metallide ja valentselektronide vahelise sideme tugevus kasvab. Seega iga metall tõrjub ühenditest välja kõik teised metallid, mis asetsevad reas temast paremal, näiteks:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu \qquad (1)$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe = Fe^{\cdot\cdot} + Cu \qquad (2)$$

Selles reaktsioonis saavad vase ioonid elektrone juurde raua aatomilt. Vask sel puhul redutseerub, kuna raud oksüdeerub. See on tingitud asjaolust, et vase aatomil on suurem afiinsus valentselektronide suhtes kui raua aatomil. Samuti redutseerivad ka teised metallid kõiki reas neist paremal asetsevaid metalle nende sooladest.

Vastavalt elemendi aatomite ja valentselektronide vahelise sideme tugevnemisele kasvab metallide oksüdeerumise kindlus ning alaneb oksüüdide ja nende hüdroksüüdide püsivus. Alumiiniumil, tsingil, seatinal jt. ilmuvad amfoteersed omadused. Teiste sõnadega, need elemendid avaldavad metalliliste omaduste kõrval ka rida metalloidseid omadusi. Näiteks alumiinium moodustab $Al(OH)_3$ — aine, mis üheaegselt on nõrk alus ja nõrk hape.

Rea parempoolsed liikmed (hõbe, kuld ja plaatina) omavad tugevaimat sidet valentselektronidega: nad peavad neid kinni suurima jõuga ja erinevad teistest nõrga keemilise aktiivsuse poolest, nad ei oksüdeeru vahetult jne. Neid metalle nimetatakse vahel ka „väärismetallideks".

Toodud reas on näidatud ka vesinik, sest et tema nagu metallidki moodustab katiooni. Metallid, mis seisavad vesinikust vasakul, tõrjuvad teda lahjendatud hapetest välja, paremal seisvad aga ei tõrju. Näiteks tsingi reageerimisel väävelhappega toimub reaktsioon

$$H_2SO_4 + Zn = H_2 + ZnSO_4$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2H^{\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + H_2 \qquad (3)$$

Vesinik redutseerub sel puhul tsingi elektronide arvel, kuna tsink oksüdeerub. Reaktsioon (3) näitab, et vesiniku aatomid omavad valentselektronidega tugevamat sidet kui tsingi aatomid. Kui viia

kokkupuutesse vask ja väävelhape, siis väävelhappes sisalduvad vesiniku ioonid ei ole suutelised vase aatomilt elektrone ära võtma ja vesinik ei saa redutseeruda vase arvel [1].

Vastupidi, on teada isegi juhtumeid, millal vesinik kõrgel rõhul ise oksüdeerub, redutseerides niisuguste metallide ioone nagu vask, hõbe, kuld: vesinik tõrjub neid metalle nende sooladest välja järgmise võrrandi kohaselt (vase kohta):

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2 = Cu + 2H^{\cdot} \qquad (4)$$

Seega:

1. *Mida vasemal asetseb metall reas, seda a) suurem on tema keemiline aktiivsus, b) suurem on tema redutseerimisvõime, c) kergemini ta oksüdeerub ja d) raskemini ta redutseerub.*
2. *Mida paremal asetseb metall reas, seda a) väiksem on tema keemiline aktiivsus, b) väiksem on tema redutseerimisvõime, c) raskemini ta oksüdeerub ja d) kergemini ta redutseerub.*
3. *Iga metall tõrjub soolalahustest välja (redutseerib) kõik teised metallid, mis asetsevad reas temast paremal. Teda ennast võib välja tõrjuda (redutseerida) iga metall, mis asetseb reas temast vasakul.*
4. *Metallid, mis asetsevad vesinikust vasakul, tõrjuvad ta lahjendatud hapetest välja (redutseerivad). Metallid, mis asetsevad reas vesinikust paremal, ei tõrju teda hapetest välja.*

Metallide omadusi iseloomustavad andmed on koondatud tabelisse lk. 446.

Kõik metallid peale kulla ühinevad vahetult väävliga, moodustades sulfiide. Plaatina reageerib väävliga ainult peene pulbri näol (plaatinavamm). Tükis (lehekese või traadi näol) plaatina väävliga ei reageeri. Leelismetallid ning samuti magneesium ja kaltsium reageerivad väävliga soojendamisel plahvatusega. Tsink, alumiiniumipulber ja magneesium annavad väävliga plahvatuse. Ülejäänud metallid reageerivad väävliga vastavalt nende asukohale elektrokeemilises reas.

Kõik metallid ühinevad vahetult halogeenidega. Plaatina- ja kuldkloriidi saadakse kuningvee toimel plaatinasse ja kullasse. Metallide reageerimisel halogeenidega esineb sama kord nagu ühi-

[1] Vask reageerib kontsentreeritud väävelhappega soojendamisel võrrandi kohaselt: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (lk. 280), kuid see reaktsioon omab teist iseloomu kui käsitletavad.

Metallide elektrokeemiline rida.

Metallide rida	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Aatomi poolt valentselektronide äraandmise kergus (metalli oksüdeeritavus)	v ä h e n e b →																			
Ioonide tung elektrone juurde võtta (metalli redutseeritavus)	t u g e v n e b →																			
Õhuhapnikuga oksüdeeritavus	Oksüdeeruvad kergesti ja kiirelt õhus			Oksüdeeruvad õhuhapniku toimel harilikul temperatuuril											Oksüdeeruvad soojendamisel			Ei oksüdeeru		
Suhtumine veesse	Tõrjuvad veest vesiniku välja harilikul temperatuuril			Tõrjuvad veest vesiniku välja kõrgemal temperatuuril									Ei tõrju vesinikku veest välja							
Suhtumine hapetesse	Tõrjuvad vesiniku hapetest välja														—	Ei tõrju vesinikku hapetest välja				
															—	Oksüdeeruvad kontsentreeritud HNO_3 ja H_2SO_4 toimel		Ei oksüdeeru kontsentreeritud HNO_3 ja H_2SO_4 toimel		
Leidumine looduses	Ainult ühendite näol														Ühendite näol ja puhtal kujul				Puhtal kujul	
Metalli saamine maagist	Ülessulatatud ühendite elektrolüüsil						Redutseerimisel süsinikuga, aluminotermiaga või vesilahuste elektrolüüsil										Lihtsal soojendamisel		—	
Metallide rida	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

nemisel hapnikuga ja väävliga — ühinemine toimub metallide keemilise aktiivsuse rea kohaselt. Näiteks kaalium reageerib broomiga plahvatusega, alumiinium süttib broomis iseenesest. Teised metallid reageerivad vähem energiliselt. Väga energiliselt reageerivad metallid fluoriga, edasi alanevas järjekorras klooriga, broomiga ja joodiga.

Kokku võttes võib metallide kohta öelda, et:

1) *metallid on elektriliselt positiivsed elemendid, mis omavad ühendites ainult positiivset valentsi;*
2) *metallid moodustavad vedelates elektrolüütides katioone;*
3) *tüüpilised metallid moodustavad aluseid, kuna metalloidid moodustavad happeid.*

§ 7. Metallilise oleku olemus. Tuleb tähendada, et elemendi metalliline iseloom ei avaldu üksnes tema elektropositiivsetes omadustes ja võimes moodustada aluseid; need omadused osutuvad küll väga tähtsateks, kuid ei haara veel kõiki metallilisi omadusi. Täpsemalt öeldes, metallilisus ei ole üksikute aatomite omadus, vaid ta avaldub seal, kus leiab aset aatomite v a s t a s t i k u n e t o i m e. Selle parimaks kinnituseks on fakt, et leelismetallid, elavhõbe jt. ei oma auruna metalle iseloomustavaid omadusi. Edasi on teada, et mitte ainult metallid ei oma metallilisi omadusi. Näiteks Krausi poolt saadud aine koostisega $C_3H_8Hg_2$ on hea elektrijuht ja kokkupressituna omab erilist metalset läiget (vase värvust). Lõpuks on teada rida metallide ühendeid mittemetalliliste elementidega, mis omavad samuti mõningaid metallilisi omadusi. Õigem on kõnelda aine m e t a l l i l i s e s t o l e k u s t.

Metallilise oleku olemuse alal on toimetatud rida uurimisi. Drude (1900. a.) arvas, et metalle iseloomustavad nende aatomite vahel asuvad vabad elektronid, millede liikumist võib vaadelda gaasiosakeste liikumisena („elektrongaas").

Kaasaegne metallilise oleku teooria, mis on peamiselt välja töötatud Sommerfeldi (1927.—1929. a.) poolt, oletab, et elektronid asuvad metallis nn. „degradeeritud" gaasi olekus [1]. Nii nagu harilikud gaasid, mis degradeeritud olekus ei allu gaasilise oleku põhiseadustele, ei allu ka „degradeeritud" elektrongaas nendele seadustele: tema soojusemahutavus on ligikaudu null, metalli temperatuuri tõstmine ei avalda mõju elektronide kiirusele jne.

[1] Kui gaasi kindla ruumala säilitamisel tugevasti jahutada, kuid nii, et ta ei veelduks, siis võib ta teatud temperatuuril üle minna erilisse olekusse, mis erineb tavalise gaasi omast: tema rõhk ei olene temperatuurist, tema soojusemahutavus muutub üsna väikeseks jne. Seda nähtust nimetas Nernst gaasi degradeerumiseks.

Olemasolevad metallilise oleku teooriad kõnelevad üldiselt sellest, et metallide metalliline olek on tingitud *vabadest elektronidest*. Vabade elektronide olemasolu kinnitavad näiteks järgmised faktid:

1) metallid on (võrreldes metalloididega) head elektrijuhid;

2) metallid eritavad soojendamisel vabade elektronide voolust; analoogilist nähtust on täheldatud valguse toimimisel metallidesse;

3) Tolman avastas metallis inertsi mõjul toimuva elektronide liikumise fakti. Näiteks mingi kiiresti liikuva metall-eseme järsul kiiruse muutumisel jõuavad elektronid inertsi toimel temast ette või vastupidi — jäävad liikumise kiiruses temast maha. Selle tulemusena ilmuvad eseme otstes elektrilaengud (kuigi suuruselt väga väikesed).

Paljude füüsikute arvamust, et elektronide olek metalli sisemuses on analoogiline gaaside olekule kõrgel rõhul, kinnitab teatud määral mõnede vedelas ammoniaagis lahustunud metallide käitumine. Nagu selgub, lahustuvad leelis- ja leelismuldmetallid [1] vedelas ammoniaagis. Naatriumi ja kaaliumi lahustumisel vedelas ammoniaagis äratab tähelepanu ruumala tunduv suurenemine. Näiteks naatriumiga küllastatud ammoniaagilahus koosneb 23 g naatriumist ja 93 g ammoniaagist. Eraldi võetud on 23 g naatriumi ruumala 22 cm^3 ja 93 g ammoniaagi ruumala 137 cm^3 (temperatuuril —33° C). Ruumalade summa võrdub seega 159 cm^3-ga, kuna aga lahuse tegelik ruumala nimetatud temperatuuril on 200 cm^3. Seega võrdub ruumala suurenemine 41 cm^3-ga ehk 25%-ga. Sellist ruumala suurenemist ei täheldata ühegi teada oleva lahustumise puhul. Mainitu põhjuseks peetakse lahustunud metalli elektrone: elektrongaas, vabanedes „degradeeritud" olekust, milles ta asus tahkes aines, omandab selle lahustumisel suhteliselt suure ruumala.

Selliste lahuste elektrijuhtivuse ja elektrolüüsi uurimised lubavad oletada, et lahustuva metalli aatomid lagunevad positiivseteks ioonideks (samane sama metalli soola positiivsete ioonidega) ja vabadeks elektronideks, näiteks (naatriumi kohta):

$$Na \rightleftarrows Na^+ + e \qquad (1)$$

Vabade elektronide olemasolu metallide ammoniaagilahustes tõestub rea selle lahuse omadustega. Nii on kõik need lahused ühe värvusega: lahjad lahused on ere-taevassinise värvusega, kuna tugevasti kontsentreeritud lahused on peegelduvas valguses läikivad, vaskpunase värvusega (omavad metalset läiget). Kraus seletab

[1] Leelismuldmetallide hulka kuuluvad kaltsium, baarium ja strontsium.

seda asjaoluga, et metallide ammoniaagilahuse värvus on tingitud vabadest elektronidest kui kõikide selliste lahuste ühis-koosteosadest.

Ka redutseerumisreaktsioonid kinnitavad vabade elektronide olemasolu metallide lahustes. Redutseerumine on teatavasti elektronide juurdevõtmise protsess redutseeritava elemendi aatomite või ioonide poolt. Osutub, et metallide ammoniaagilahused on väga tugevad redutseerijad, võib-olla aktiivsemad kõigist teadaolevaist redutseerijaist. Näiteks naatriumi ammoniaagilahus redutseerib vismuti $BiCl_3$-st (ioon Bi+++) Na_3Bi-ks (ioon Bi−−−) võrrandi kohaselt:

$$BiCl_3 + 6Na = Na_3Bi + 3NaCl$$

ehk elektronprotsessina

$$Bi^{+++} + 6e = Bi^{---}$$

Tänapäeval on tõestatud, et metalli aatomite dissotsieerumine katioonideks ja elektronideks, näiteks naatriumil võrrandi (1) kohaselt, toimub ka tahketes metallides.

§ 8. Maakide leidumine looduses. §-s 6 toodud metallide oksüdeerumise reast selgub, miks mõningaid neist leidub looduses puhtal kujul, teisi aga ainult ühenditena. Näiteks kulda ja plaatinat leidub looduses ainult ehedate metallidena. Harvemini leidub ehedat hõbedat ja vaske ja veel harvemini ehedat elavhõbedat, tina ja mõningaid teisi metalle. Rea vasakul poolel asetsevaid elemente ei leidu looduses puhtal kujul üldse, vaid ainult ühenditena, sest et nad kergesti oksüdeeruvad.

Metallide saamiseks kasutatavaid looduslikke keemilisi ühendeid nimetatakse üldiselt m a a k i d e k s.

Praktikas nimetatakse maagiks niisugust metalli-sisaldavat kivimit, millest tehnika antud arenemisastmel on otstarbekohane ja majanduslikult kasulik toota metalle. Mõiste „maak" laieneb tehnika täiustumise määraga. Tänapäeval kasutatakse ka niisuguseid kivimeid, mida varemalt loeti kõlbmatuks („vaeseks maagiks").

Kitsamas mõttes nimetatakse maakideks ainult raskemetallide looduslikke ühendeid.

Kergemetallid moodustavad peamiselt kloriide, sulfaate, fosfaate, karbonaate ja teisi soolasid, raskemetallid — oksüüde ja sulfiide (viimaseid tuntakse rähkade, läikide, helkide ja teiste nimetuste all). Mõnikord leidub oksüüdidena ka kergemetallide maake. Näiteks tähtsaim alumiiniumi maak boksiit on $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Tähtsamaid metalle leidub looduses järgmisel kujul:

1. Ehedate metallidena: Au, Pt, Ag, Cu, Hg, Ir, Pd.
2. Oksüüdidena: Fe, Al, Sn, Cr, Mn, W, Cu.
3. Sulfiididena: Cu, Pb, Zn, Ni, Ag, Hg, Bi, Co, Mo.
4. Karbonaatidena: Fe, Zn, Cu, Mg, Mn, Pb.
5. Silikaatidena: Ni, Cu, Mn.
6. Kloriididena: Ag, Cu, Mg, (Na, K).

Loetleme samuti tähtsamaid mineraalseid maakè:

1. E h e d a d m e t a l l i d: kuld, hõbe, vask, plaatina.

2. Oksüüdid:

Fe_2O_3 — hematiit ehk raualäik; selle maagi teisend — punane raudkivi (punane rauamaak);
Fe_3O_4 — magnetiit ehk magnetrauamaak; koostiselt raud(II)raud(III)-oksüüd: $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$.
$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — limoniit, pruun rauamaak (raudhüdroksüüd)
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ — hetiit
$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ — boksiit
Al_2O_3 — korund
SnO_2 — kassiteriit (tinakivi)
ZnO — tsinkiit
Cu_2O — kupriit (punane vasemaak)
MnO_2 — pürolusiit
$Fe(CrO_2)_2$ — kromiit (kroomraudkivi)

3. Sulfiidid:

PbS — galeniit (seatinaläik)
ZnS — sfaleriit (tsinkläik)
Cu_2S — kalkosiin (vaskläik)
FeS_2 — püriit (raud- ehk väävelrähk)
$CuFeS_2$ — kalkopüriit (vaskrähk)
FeAsS — arsenopüriit (arseenisrähk)
NiAsS — gersdorfiit
CoAsS — koobaltläik
HgS — kinnaver
Ag_2S — argentiit (hõbeläik)
MoS_2 — molübdeniit
Sb_2S_3 — stibniit (antimonläik)
Ag_3SbS_3 — pürargüriit

4. Karbonaadid:

$FeCO_3$ — sideriit (raudpagu)
$ZnCO_3$ — galmei (tsinkläik)
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — malahhiit
$BaCO_3$ — viteriit
$PbCO_3$ — tserussiit (valge seatinamaak)
$MgCO_3$ — magnesiit

5. Kloriidid:

AgCl — kerargüriit (sarvhõbe)

Maake, mis sisaldavad kahte ja enamat tehnilise tähtsusega metalli, näiteks seatina ja hõbedat, vaske ja tsinki, rauda ja vanaadiumi jne., nimetatakse polümetallilisteks maakideks. Maake, mis peale metall-põhikomponendi sisaldavad veel töötlemiseks kättesaadavaid väärtuslikke metalloide, nimetatakse kompleksmaakideks. Kompleksmaak on näiteks Kertši rauamaak, mis peale raua sisaldab veel vanaadiumi, arseeni ja fosforit. Väga väärtuslik on Uurali titanomagnetiit, mis sisaldab rauda, vanaadiumi, kroomi ja titaani.

Eristatakse looduslikke ja kunstlikke maake. Looduslikud maa-

gid kaevandatakse maapõuest mitmesuguste kivimite näol. Kunstlikud maagid on mõnede tööstuste jäätmed, mida metallurgias kasutatakse lähteainena (näiteks väävelhappetööstuse jäätmed — püriiträbu — leiavad kasutamist malmi tootmisel).

Maak koosneb maagiainest (põhikomponent) ja lisanditest. Maagiaineks on metalli mingisugune keemiline ühend puhtal kujul, näiteks elavhõbesulfiid (HgS) kinnaveris, SnO_2 tinakivis jne. Maagiainet leidub puhtal kujul väga harva. On kahte liiki lisandeid: ühed, mis suurendavad ainult maagi kaalu ja oma juuresolekuga vähendavad maagi metallisisaldust. Neid aineid nimetatakse *aheraineteks* (kõlukivimeiks). Niisugused lisandid on peamiselt kvarts, lubjakivi, põldpagu jt.

Peale aherainete võib maagis leiduda veel aineid, mis halvendavad toodetud metalli kvaliteeti. Niisuguseid lisandeid nimetatakse *kahjustavateks*. Rauamaakides on kõige ebasoovitavamaks lisandiks väävli ühendid, sest et väävel tunduvalt halvendab malmi ja terase kvaliteeti.

Eristatakse rikkaid ja vaeseid maake. Iga maagi kohta on kindlaks määratud tema minimaalne metallisisaldus. Metalli tootmine maakidest, mis sisaldavad metalli alla lubatud määra, osutub mittetasuvaks. Näiteks on kahjulik kasutada maake rauasisaldusega alla 30% ja vasesisaldusega alla 2%. Kuid mõned põhimetalli poolest vaesed maagid sisaldavad mõnikord väärtuslikke lisandeid, mis teevad selliste maakide töötlemise tasuvaks. Üldiselt aga püütakse vaeseid maake aherainetest vabastamise teel kunstlikult rikastada.

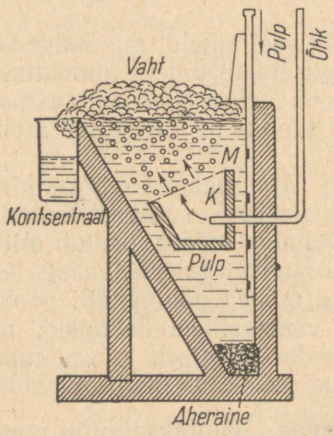
§ 9. Maakide rikastamine. Floteerimine. Tuntakse mitut maagi kunstliku rikastamise meetodit. Näiteks peenestatud maagi veega loksutamisel sadestub puhas maak oma suhteliselt suurema erikaalu tõttu kiiremini põhja. Sademelt sogast vedelikku ära valades saadakse lähteaine suhtes suurema puhta maagi sisaldusega materjal (uhtmine). Mõnikord kõrvaldatakse aherained ka veejoaga jne.

Tehniliselt kõige täiuslikumaks maagi rikastamise menetluseks on *floteerimine*[1].

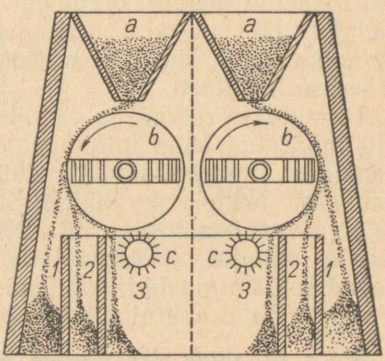
See menetlus seisab põhiliselt järgmises. Maak jahvatatakse peeneks pulbriks ja segatakse veega. Segule lisatakse mõnd vahtutekitavat ainet (petrooleumi, õli jne.). Seda segu nimetatakse *pulbiks*. Pulp juhitakse eritorustiku kaudu floteerimisaparaadi reservuaari (joon. 99), kus teda kogu aeg intensiivselt segatakse. Läbi pulbi puhutakse tugev õhujuga, mille tõttu reservuaari pinnale

[1] Floteerimine tähendab ujutamist.

tekib rikkalikult vahtu. Aheraine osakesed märguvad tavaliselt veega hästi. Õhumullikesed ei kleepu nende külge, mille tõttu aheraine koguneb reservuaari põhja. Puhas maak ja ehedad metallid märguvad veega halvasti. Nad kleepuvad õhumullikeste külge ja tõustes vee pinnale satuvad vahtu. Vaht, mis sisaldab väärtuslikku maaki, voolab üle reservuaari ääre; teda kogutakse eraldi. Maagi eraldamisel vahust saadakse nn. kontsentraat, mis mõnikord on aherainetest täiesti vaba. Floteerimisel jäävad järele maagiuhtmed. Sulfiidsete maakide rikastamisel saadud maagiuhtmed on väga väävlirikkad ja neid kasutatakse väävelhappe tootmiseks.



Joon. 99. Floteerimisaparaadi skeem.



Joon. 100. Magnetilise separaatori skeem.

Juhul, kui maagi osakesed oma pinna omaduste tõttu märguvad niisama hästi kui aheraine osakesed, on rikastamine floteerimisega raskendatud. Sellistel juhtudel lisatakse pulbile erilisi aineid, nn. flotoreagensse, mis maagi osakesi õhukese kihiga kattes teevad need veega märgumatuks. Seejärel kulgeb vaese maagi rikastamine floteerimisega täiesti rahuldavalt.

Tuleb mainida ka maakide elektromagnetilist rikastamist. Seda meetodit saab kasutada sel puhul, kui magnet tõmbab puhast maaki külge, aga aherainet külge ei tõmba. Selleks kasutatavaid seadmeid nimetatakse magnetilisteks separaatoriteks. Joonisel 100 on kujutatud selline separaator. Peenestatud maak juhitakse pöörlevatele trumlitele, millede sisemuses asuvad kohakindlad elektro-

magnetid. Aheraine kui mittemagnetiline satub 1. osakonda. Raua poolest rikkamad osakesed hakkavad trumli külge. Nad kõrvaldatakse harjadega *cc* trumlist ja satuvad 3. osakonda. Väiksema rauasisaldusega osakesed satuvad 2. osakonda, sest et magnet neid nõrgemalt külge tõmbab.

§ 10. Metallide saamine maakidest. Metallurgia. Metallurgia uurib metallide ja sulamite tööstusliku tootmise menetlusi. Metallide saamiseks maakidest kasutatakse keemilisi protsesse, mida nimetatakse metallurgilisteks ja mis oma olemuselt on redutseerimisprotsessid. Näiteks tinakivi (SnO_2 — kassiteriit) kuumutamisel söega saadakse puhas metall — tina — võrrandi kohaselt:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

Metallurgia jaguneb kolme ossa: 1) hüdrometallurgiaks, 2) pürometallurgiaks ja 3) elektrometallurgiaks.

1. Hüdrometallurgia hõlmab menetlusi metallide saamiseks nende soolade lahustest. Hüdrometallurgias kasutatakse suures ulatuses „ekstraheerimist", s. o. lahustuvate ainete eraldamist lahustumatuist vastavate lahustite toimel. Lahustitena kasutatakse vedelikke, mis lahustavad toodetava metalli maakidest ja ei lahusta aheraineid ega väärtuseta mineraale. Lahustiteks on lahjendatud väävelhappe, kaaliumtsüaniidi, ammooniumhüdroksüüdi (NH_4OH), väävlishappe, kolmevalentsete rauasoolade jt. lahused. Näiteks CuO sisaldava maagi töötlemisel lahjendatud väävelhappega toimub reaktsioon

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

kusjuures vask läheb lahusesse vasksulfaadina ($CuSO_4$). Maakide töötlemisel, mis sisaldavad vaske CuS näol, kulgeb näiteks $Fe_2(SO_4)_3$ lahusega reaktsioon järgmiselt:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$

ja vask läheb lahusesse samuti $CuSO_4$ näol. Saadud lahustest eraldatakse metalliline vask kas elektrolüüsi toimel või tõrjutakse rauaga [1] välja järgmise reaktsiooni kohaselt:

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$

Kulda ja hõbedat saadakse hüdrometallurgilisel menetlusel. Ehedate metallide lähteained sisaldavad tavaliselt suuri hulki aheraineid. Puhas metall (kuld) esineb tihti kvartsisoontes. Peale peenestamist käsitletakse sellist maaki naatriumtsüaniidi (NaCN) või kaaliumtsüaniidi (KCN) lahusega. Õhuhapniku juuresolekul lahustavad nad kulda ja hõbedat võrrandite kohaselt:

[1] Rauda kasutatakse sel puhul kas vanaraua või jäätmete näol.

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH$$
$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4NaAg(CN)_2 + 4NaOH$$

Saadud komplekssoolade lahustest saadakse kulda ja hõbedat elektrolüüsi teel või tõrjutakse neid aktiivsemate metallidega, näiteks tsingiga, ühenditest välja võrrandite kohaselt:

$$2NaAu(CN)_2 + Zn = Na_2Zn(CN)_4 + 2Au$$
$$2NaAg(CN)_2 + Zn = Na_2Zn(CN)_4 + 2Ag$$

Hüdrometallurgiliste menetluste hulka kuulub ka kulla saamine elavhõbemenetlusel kulla amalgaamimise teel.

Peale vase, kulla ja hõbeda tootmise hüdrometallurgilisel teel saadakse ka tsinki, kadmiumi ja mõningaid teisi metalle hüdrometallurgiliste menetluste abil.

2. P ü r o m e t a l l u r g i a on metallurgia tähtsaim menetlus. Ta on seotud metallide saamisega maakidest redutseerimisreaktsiooniga, mis kulgeb kütuse põletamisel saadud k õ r g e l temperatuuril.

Pürometallurgiliste menetluste puhul kasutatakse redutseerijatena süsinikku, alumiiniumi ja mõnikord ka vesinikku.

Redutseerimine söega on kõige tähtsam menetlus metallide saamiseks nende oksüüdidest. Selleks segatakse maak söega ja kuumutatakse. Kupriidi (punase vasemaagi — Cu_2O) puhul kulgeb reaktsioon järgmiselt:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

Kui maak moodustab vääviliühendi, siis eelneb redutseerimisele tema põletamine oksüüdiks (kuumutatakse õhu juuresolekul), näiteks:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

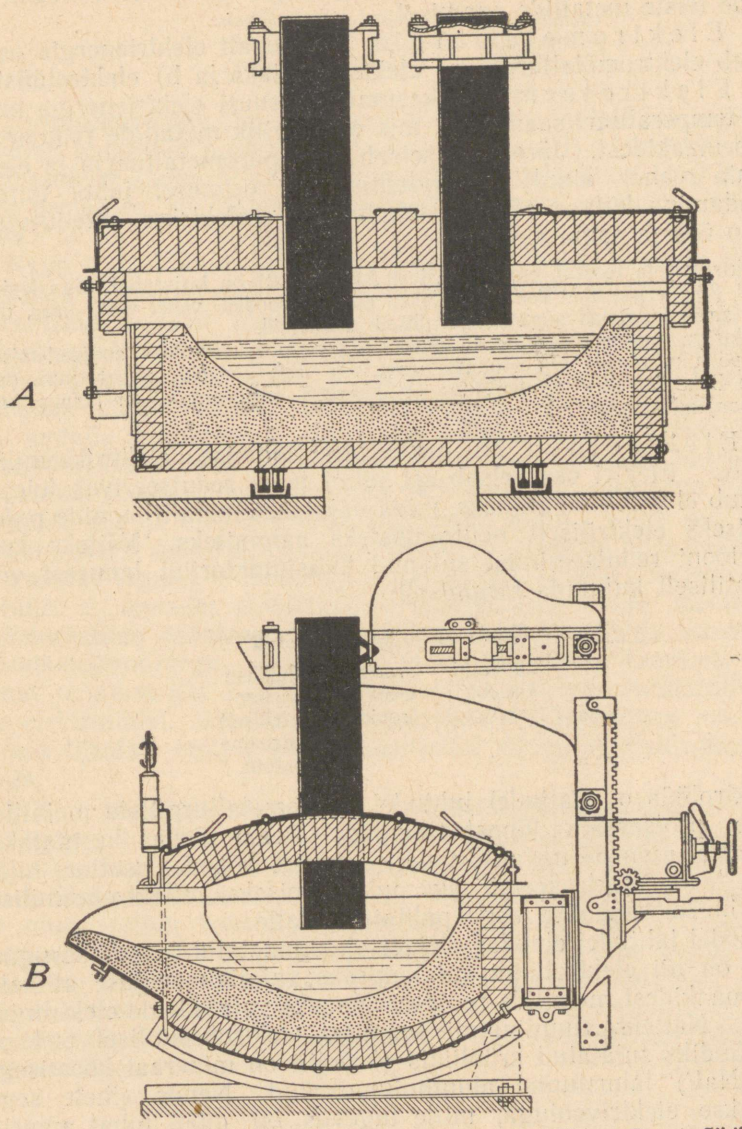
ja alles siis redutseeritakse söega:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Mõnede metallide redutseerimine alumiiniumiga on rajatud alumiiniumi omadusele ühineda kõrgel temperatuuril teiste metalloksüüdide hapnikuga. Näiteks pulbrilise raud(III)oksüüdi ja metallilise alumiiniumi segu reageerib põlemisel järgmise võrrandi kohaselt (Goldschmidt'i reaktsioon):

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe + 198 \text{ kcal}$$

Reaktsioonil vabaneb niivõrd suur hulk soojust, et eralduv raud sulab. Raudoksüüdi ja alumiiniumi segu nimetatakse t e r m i i d i k s ja menetlust metallide saamiseks (redutseerimiseks) alumiiniumiga a l u m i n o t e r m i a k s. Paljusid raskesti sulavaid metalle (näiteks kroomi, mangaani, volframit jt.) toodetakse tänapäeval aluminotermia kaasabil.



Joon. 101. Héroult' elektriahju skeem. *A* — pikilõige; *B* — põikilõige.

Vesinikku kasutatakse redutseerijana molübdeeni, volframi ja mõnede teiste metallide saamisel.

3. Elektrometallurgia. Olenevalt elektrienergia osast jaguneb elektrometallurgia a) elektrotermiaks ja b) elektrolüüsiks.

a) Elektrotermias kasutatakse suuri elektrienergia hulki kõrge temperatuuri saamiseks, mis on tarvilik metallide redutseerimiseks maakidest. Järelikult seisab vahe pürometallurgia ja elektrotermia vahel ainult soojendamisviisis: esimesel juhul toimub soojendamine kütuse põletamisel, teisel — elektriga. Redutseerijaks on üks ja sama aine.

Elektrotermia teostub elektriahjudes. Joonisel 101 on kujutatud väga levinud Héroult' (loe: eruu) ahi. Temas saadakse süsielektroodide vahel volta kaar, mille soojuse arvel kulgevad pürometallurgilised protsessid.

Elektriga soojendamine omab mitmeid paremusi, võrreldes soojendamisega kütuse põletamise teel. On võimalik saavutada väga kõrgeid temperatuure (kuni 3500°-ni C ja rohkem); temperatuur on kergesti reguleeritav, on hõlpus kontrollida soojendust jne.

b) Elektrolüüs on metallide saamise elektrokeemiline menetlus. Elektri osa seisab sel juhul tema redutseerivas toimes, ta osutub elektronide allikaks, mida vajatakse metalli ioonide redutseerimiseks elektriliselt neutraalseteks aatomiteks. Näiteks kaltsiumi iooni redutseerimist sulanud kaltsiumkloriidi lahusest võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$\underset{\substack{\text{kaltsiumi}\\\text{katioon}\\\text{soolas}}}{Ca^{\cdot\cdot}} + \underset{\substack{\text{voolu}\\\text{elekt-}\\\text{ronid}}}{2e} = \underset{\substack{\text{metallilise}\\\text{kaltsiumi}\\\text{elektriliselt}\\\text{neutraalne}\\\text{aatom}}}{Ca}$$

Elektrolüüs on paljudel juhtudel hüdrometallurgiliste metallide saamise protsesside lõppstaadiumiks. Peale selle kasutatakse elektrolüüsi mõnede metallide, näiteks vase, hõbeda, seatina, nikli, raua ja teiste elektrokeemiliseks puhastamiseks. Elektrokeemilisel rafineerimisel saadakse väga puhtaid metalle.

Mõnedel juhtudel etendab elekter elektrometallurgias kahesugust osa: ta on nii elektrolüüdi sulatamiseks vajaliku soojuse allikaks kui ka maakidest metallide redutseerimiseks vajalikkude elektronide allikaks. Näiteks alumiiniumi saamisel elektrokeemilisel teel on elektrolüüdiks sulatatud krüoliidis (krüoliit on mineraal koostisega $AlF_3 \cdot 3NaF$) lahustunud alumiiniumoksüüd. Nende ainete segu sulatatakse elektrivooluga, mille tugevus on mõni tuhat amprit; peale seda toimub vedela sulami elektrolüüs puhta alumiiniumi moodustumisega skeemi kohaselt:

$$\underset{\text{alumiiniumi katioon maagis}}{Al^{\cdot\cdot\cdot}} + \underset{\text{voolu elektronid}}{3e} = \underset{\text{metallilise alumiiniumi elektroneutraalne aatom}}{Al}$$

Samasugust kaksikosa etendab elekter ka metallilise naatriumi saamisel sulatatud naatriumhüdroksüüdi (NaOH) elektrolüüsimisel, magneesiumi saamisel sulatatud magneesiumkloriidist ($MgCl_2$) jne. Neid protsesse käsitletakse lähemalt üksikute metallide kirjeldamisel.

Nagu tähendatud selle paragrahvi alguses, osutub puhaste metallide saamine nende maakidest redutseerimisprotsessiks. Redutseerimiseks peavad metallide ioonid juurde võtma kindla arvu elektrone. Neid elektrone annab neile redutseerija. Mitmesuguste elementide elektronid ei avalda valentselektronide suhtes ühesugust afiinsust. Mida suurem on nende afiinsus, seda kergem on maakidest metalle redutseerida. Et saada näiteks metallilist elavhõbedat elavhõbe(II)oksüüdist (HgO), on küllaldane kasutada lihtsat soojendamist: elavhõbeda ioonid võtavad sel puhul elektrone hapniku ioonidelt ära ja elavhõbe eraldub puhtal kujul. Kuid sel teel ei õnnestu saada näiteks rauda raudoksüüdist; selleks tuleb rakendada võimsamat tegurit — redutseerimist sõega. Leelis- ja leelismuldmetalle ei õnnestu redutseerida meetoditega, mida kasutatakse raskemetallide redutseerimisel, nende aatomite nõrga seose tõttu valentselektronidega. Sel puhul tuleb tingimata kasutada võimsamat redutseerijat — elektrivoolu — ja teostada sulatatud ühendite elektrolüüsi. Järelikult on metallide redutseerimine maakidest samuti tihedalt seotud varem käsitletud metallide elektrokeemilise reaga.

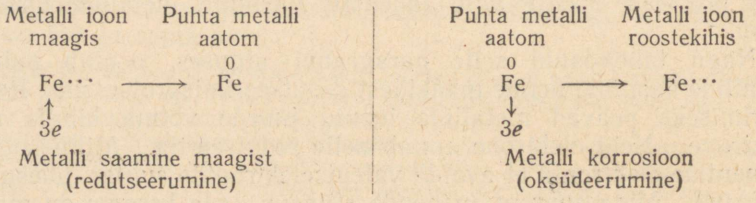
§ 11. Metallide korrosioon. Korrosiooniks nimetatakse iseenesest kulgevat metallide oksüdeerumist ümbritseva keskkonna mõjul, kusjuures tekivad metallide keemilised ühendid. Üldtuntud korrosiooninähtus on raua roostetamine. Raudesemete roostetamisel tekkiv mure pruun roostekiht koosneb peamiselt raud(III)oksüühüdraadist, mille umbkaudne koostis vastab valemile $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Raud on selles ühendis positiivse kolmevalentse ioonina. Korrosioonil annab elektriliselt neutraalne raua aatom elektrone ära ja muutub laetud iooniks. Skemaatiliselt võib seda protsessi kujutada järgmiselt:

$$\underset{\text{metalli aatom}}{\overset{0}{Fe}} \longrightarrow \underset{\text{metalli ioon roostekihis}}{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} + \underset{\text{metalli aatom}}{3e}$$

Aatomilt elektronide loovutamise protsess kujutab enesest tema oksüdeerumist. Seega võib öelda, et

metalli korrosioon seisab tema iseenesest toimuvas oksüdeerumises.

Järelikult osutub metallide korrosioon vastupidiseks protsessiks metallide saamisele nende maakidest, mis põhineb metallide redutseerimisel. See nähtub kõrvutamisest:



Korrosioonil metall nagu muutub uuesti maagiks.

Korrosiooniprotsess võib olla põhjustatud ja tingitud tervest reast teguritest (mida nimetatakse korrodeerivateks teguriteks). Eriti kuulub siia õhuhapniku ja veeaurude toime. Nende toime tugevneb tunduvalt, kui õhk sisaldab suuremal või vähemal määral CO_2, H_2S, SO_2, HCl ja teisi gaase. Suure korrodeeriva toimega on samuti soolalahused. Siia kuulub näiteks mereveest põhjustatud korrosioon (sadamate veealuste seadmete hävimine, laevakruvide ja -katete söövitumine jne.). Väga aktiivseks korrodeerivaks teguriks osutuvad metalli pinnaga kokkupuutuvad vesiniku ioonid, mida tuleb eriti silmas pidada keemilise aparatuuri ehitamisel, hapete ja hapude vedelikkude hoidmisel ja transpordil jne.

Et metalli korrosioon on seotud tema üleminekuga ioonilisse olekusse, siis on metalli korrosioonikindlus seda suurem, mida kindlamini aatom seob oma valentselektrone. Järelikult metalli suurem või väiksem alluvus korrosioonile oleneb tema asetusest elektrokeemilises reas: mida enam vasakul asetseb metall selles reas, seda rohkem peab ta alluma korrosioonile; mida enam paremal asetseb metall, seda püsivam ta on. Kaalium ja naatrium oksüdeeruvad õhu käes äärmiselt kiiresti, kuna hõbe, kuld ja plaatina õhu käes ei oksüdeeru ja on üldse väga korrosioonikindlad.

Kuigi alumiinium ja tsink asetsevad elektrokeemilises reas rauast vasakul pool, on nad tegelikult temast suurema korrosioonikindlusega. See on tingitud sellest, et nimetatud metallide pind kattub väga õhukese, kuid tugeva oksüüdikihiga. Oksüüdikiht katab tihedalt metalli ja kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest.

Sellist kaitsekihti on võimalik mõnede metallide pinnale tekitada tugevate oksüdeerijate toimel. Kui asetada näiteks raudnael kontsentreeritud lämmastikhappesse, kattub tema pind oksüüdikihiga: raud, nagu öeldakse, passiveerub [1]. Tekkiv oksüüdikiht on niivõrd õhuke, et teda on raske märgata, kuid vastandina tavalisele roostele on ta väga tihe. Tekkinud kiht kaitseb rauda korrosiooni eest. Samal viisil võib passiveerida ka metallilist kroomi. Metalle passiveerivaid aineid nimetatakse passiveerijateks. Passiveerijateks on tugevad oksüdeerijad. Raua suhtes on passiveeriva toimega ka hüdroksüül-ioon OH'.

Alumiiniumi suhtes on kerge tõestada, et ta oksüüdikihi tervikluse vigastumisel korrodeerub väga sügavalt. Selleks kõrvaldatakse alumiiniumplaadilt oksüüdikiht kuuma naatriumhüdroksüüdi lahuse abil; pärast seda loputatakse plaat veega, asetatakse lühemaks ajaks mõne elavhõbedasoola lahusesse [$Hg(NO_3)_2$ või $HgCl_2$], loputatakse uuesti veega ja pühitakse kuivaks. Alumiinium tõrjub elavhõbeda välja, kusjuures plaadi pinnal tekib mõlemate metallide sulam (alumiinium amalgameerub). Seetõttu ei moodusta oksüüdi kaitsekiht enam tihedat tervikulist kihti ja alumiinium kattub silmanähtavalt kiiresti kasvava koheda alumiiniumoksüüdi massiga.

§ 12. Korrosiooni liigid. Metallid korrodeeruvad kolmel põhiviisil: 1) keemiliselt, 2) elektrolüütiliselt ja 3) elektriliselt.

1. Metalli keemilist korrosiooni põhjustavad mitmesugused keemiliselt aktiivsed ained — happed, leelised, soolad. Näiteks tuleb leeliste valmistamisel tähelepanu pöörata reaktsioonianumate korrosioonikindlusele. Selleks otstarbeks ei tohi kasutada alumiiniumnõusid, sest alumiinium lahustub leelistes järgmise võrrandi kohaselt:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = \underset{\text{naatrium-aluminaat}}{2NaAlO_2} + 3H_2$$

Töötamisel lahjendatud hapetega ei tohi kasutada rauast, tsingitud ja teisi selliseid nõusid.

Keemilise korrosiooni sagedaks juhuks osutub gaaside poolt põhjustatud korrosioon, s. o. metallide hävimine hapniku ja kütuse põlemise saaduste toimel kõrgel temperatuuril (näiteks kolde metallosade hävimine küttegaaside toimel).

2. Elektrolüütiline korrosioon tekib kahe erineva metalli kokkupuutel elektrolüüdi juuresolekul. Elektrolüüdiks on tavaliselt vesi, mis suuremalt osalt sisaldab lahustunud olekus (kuigi väikesel määral) niisuguseid aineid, nagu näiteks CO_2, SO_2 (kütuse põlemise saadused vabrikute, raudtee jne. läheduses). See

[1] Lahjendatud lämmastikhappes lahustub raud $Fe(NO_3)_3$ moodustades.

on nn. galvaaniline korrosioon. Tuntakse ka mikrokorrosiooni, mida põhjustab metalli ebaühtlus (lisandite olemasolu). Mida puhtam on metall, seda suurem on tema korrosioonikindlus. Tehnilise raua suhteliselt kiire roostetamine on tunduval määral põhjustatud temas leiduvatest lisanditest, kuna aga puhas (elektrolüüsi abil rafineeritud) raud on suure korrosioonikindlusega.

3. Elektriline korrosioon tekib parasiitvoolude toimel. Niisugused voolud võivad esineda maapinnas elektriraudteede läheduses. Nad soodustavad maa-aluste metall-esemete (veetorustiku, raudbetoonehitiste kandevõrgu) korrosiooni. Praktikas tuleb tihti tegelda galvaanilise korrosiooniga. Galvaanilise korrosiooni puhul kulgevad samad protsessid, mis toimuvad galvaanilises elemendis [1].

Et paremini tutvuda galvaanilise korrosiooni olemusega, tuleks eelnevalt tutvuda tavalise galvaanilise elemendi elektrokeemiaga.

§ 13. Galvaanilise elemendi teooria. Iga galvaanilise elemendi tegevus on seotud metalli aatomite dissotsieerumisega katioonideks ja elektronideks, mida võib näiteks metallilise tsingi kohta avaldada järgmise valemiga:

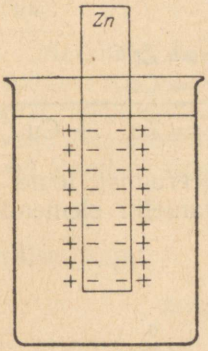
$$\underset{\substack{\text{metall}\\\text{tsingi}\\\text{aatom}}}{Zn} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{tsingi}\\\text{katioon}}}{Zn^{\cdot\cdot}} + \underset{\text{elektronid}}{2e}$$

Kui asetada tsinkplaat vette, siis tsingi katioonide ja vee polaarsete molekulide vastastikusel toimel läheb osa $Zn^{\cdot\cdot}$-katioone lahusesse, kuna elektronid jäävad metallplaadile. Seetõttu omandab vedelik positiivse, metall aga negatiivse laengu. Lahusesse läinud tsingi katioonid ei jaotu terves vedelikus, vaid metallplaadi negatiivse laengu külgetõmbejõu tõttu asetuvad plaadi pinna ümber, võttes osa nn. elektri kaksikkihi moodustamisest. Selle tulemusena tekib metalli ja vedeliku vahel teatud potentsiaalide vahe (tekib, nagu öeldakse, potentsiaalide hüpe) (joon. 102). Nagu näitavad uurimised, läheb lahusesse ainult väike arv tsingi katioone. Seoses sellega on samuti ka potentsiaalide vahe metalli ja vedeliku piiril väike.

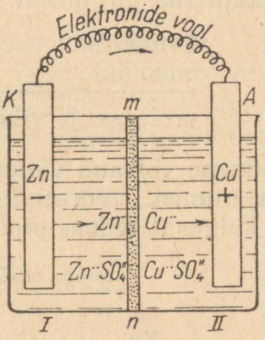
Tsinkplaadi asetamisel puhta vee asemel mõne tsingisoola, näiteks $ZnSO_4$ lahusesse, kordub ülalkirjeldatud nähtus: metalli ja vedeliku piiril tekib samuti potentsiaalide vahe, kuid väiksem esimesel juhul tekkinust.

[1] Galvaaniliseks elemendiks nimetatakse seadet, milles toimub keemilise energia muundumine elektrienergiaks.

Midagi muud saadakse vaskplaadi asetamisel vask(II)sulfaadi ($CuSO_4$) normaalsesse lahusesse. Nimelt ei täheldata sel puhul vase katioonide üleminekut metallilt lahusesse. Vase $Cu^{\cdot\cdot}$-katioonid aga eralduvad lahusest metallile ja viimane omandab positiivse laengu. Lahusesse jäävate SO_4''-anioonide tõttu omandab lahus negatiivse laengu. Seega tekib ka sel juhul metalli ja vedeliku piiril teatud potentsiaalide vahe. Kuid laengute asetus on oma iseloomult



Joon. 102. Elektri kaksikkiht tsingi ja vedeliku piiril.



Joon. 103. Daniell'i elemendi skeem. *mn* — ioone läbilaskev poorne vahesein.

sel puhul teine: süsteemis metalliline tsink — tsinksulfaadi lahus omandab tsink negatiivse ja vedelik positiivse laengu; süsteemis vask — vask(II)sulfaadi lahus omandab metall (vask) positiivse, vedelik aga negatiivse laengu.

Nimetatud protsessid on põhilise tähtsusega galvaanilise elemendi töötamise mõistmisel.

Näitena vaatleme Daniell'i elemendi tegevust, mis on kujutatud joonisel 103. Daniell'i element koosneb tsink-elektroodist (katoodist), mis asub tsinksulfaadi lahuses, ja vask-elektroodist (anoodist), mis asub vask(II)sulfaadi lahuses; mõlemad lahused on teineteisest eraldatud ioone läbilaskva poorse vaheseinaga (diafragmaga) *mn* (diafragma laseb ioone läbi mõlemas suunas).

Tsinkplaadilt siirdub lahusesse mingi arv $Zn^{\cdot\cdot}$-katioone, kusjuures plaat omandab negatiivse laengu sinna kogunenud elektronide liia tõttu. Kuid varsti tasakaalustub protsess ja tsingi lahustumine katkeb. Kui nüüd mõlemad plaadid ühendada juhtmega, siis liigub tsinkplaadile kogunenud elektronide liig juhtme kaudu vaskelektroodile. Nõnda tekib tsingi ja vase vahel elektrivool, kusjuures tsink on negatiivseks elektroodiks (katoodiks) ja vask — positiivseks (anoodiks).

Vaskplaadile üleläinud elektronid neutraliseerivad vase $Cu^{\cdot\cdot}$-ioone [vask(II)sulfaadist]. Seejuures tekkivad elektriliselt neutraalsed vase aatomid sadestuvad samast metallist plaadile (anoodile). $CuSO_4$ molekulist vabanevad sulfaat-ioonid SO_4'' siirduvad läbi poorse vaheseina (diafragma) *mn* katoodile (tsingi juurde), kuna tsingi katioonid siirduvad pidevalt anoodile.

Daniell'i elemendi töötamisel kulgevaid protsesse võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

katoodil: $Zn - 2e = Zn^{\cdot\cdot}$ (1)

anoodil: $Cu^{\cdot\cdot} + 2e = Cu$ (2)

protsess tervikuna [1]: $Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu$ (3)

Esimene võrrand väljendab tsingi oksüdeerumist, teine — vase redutseerumist. Võrrand (3) väljendab Daniell'i elemendi töötamisel kulgevat redoks-protsessi.

tsingi oksüdeerumine

$$\overset{0}{Zn} + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + \overset{0}{Cu} \qquad (3a)$$

$Zn \downarrow 2e$; $Cu^{\cdot\cdot} \uparrow 2e$; $Cu \uparrow$

vase redutseerumine

Galvaanilise elemendi töötamisel söövitub (korrodeerub) tsinkplaat aeglaselt, sest temast lähevad lahusesse ikka uued ja uued $Zn^{\cdot\cdot}$-katioonide hulgad. Vase katioonid eralduvad seevastu vaskelektroodil (anoodil), kuna lahuses neid asendavad katoodilt ületulnud $Zn^{\cdot\cdot}$-katioonid. Elektrivool katkeb niipea, kui tsink on täielikult lahustunud, s. t. on muutunud $Zn^{\cdot\cdot}$-katioonideks. Daniell'i elemendi töötamisel toimub katoodiks oleva aktiivsema metalli — tsingi söövitumine (korrodeerumine).

Galvaanilist elementi võib koostada mitmesugustest metallipaaridest. Nende paigutamisel samade soolade lahustesse tekib seda tugevam elektrivool, mida kaugemal teineteisest asetsevad metallid elektrokeemilises reas. Selliste galvaaniliste paaride töötamisel söövitub (korrodeerub) alati aktiivsem (vähem ehe) metall. Näiteks galvaanilises paaris alumiinium—tsink korrodeerub alumiinium, galvaanilises paaris vask—hõbe korrodeerub vask jne.

Kokku võttes võib kahest metallist koosneva galvaanilise elemendi kohta öelda:

[1] Võrrand (3) on saadud võrrandite (1) ja (2) liitmisel.

1) *elektronide vool kulgeb alati aktiivsemalt metallilt vähem aktiivsele; esimene on galvaanilise elemendi katoodiks, teine — anoodiks;*
2) *korrodeerub aktiivsem (vähem ehe) metall;*
3) *mida kaugemal teineteisest asetsevad võetud metallid elektrokeemilises reas, seda kiiremini korrodeerub aktiivsem metall ja seda suurem on galvaanilise elemendi elektromotoorne jõud.*

§ 14. Metallide korrosiooni elektrokeemiline teooria. Tsinkplaadi paigutamisega vask(II)sulfaadi lahusesse võib tekitada samasugust ioonreaktsiooni, mis on avaldatud võrrandiga (3a) (§ 13): vase ioonid redutseeruvad aktiivsema metalli — tsingi arvel, mis ise sel juhul oksüdeerub:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu \qquad (4)$$

ehk ioonilisel kujul:

tsingi oksüdeerumine

$$\overset{0}{Zn} + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + \overset{0}{Cu} \qquad (3b)$$

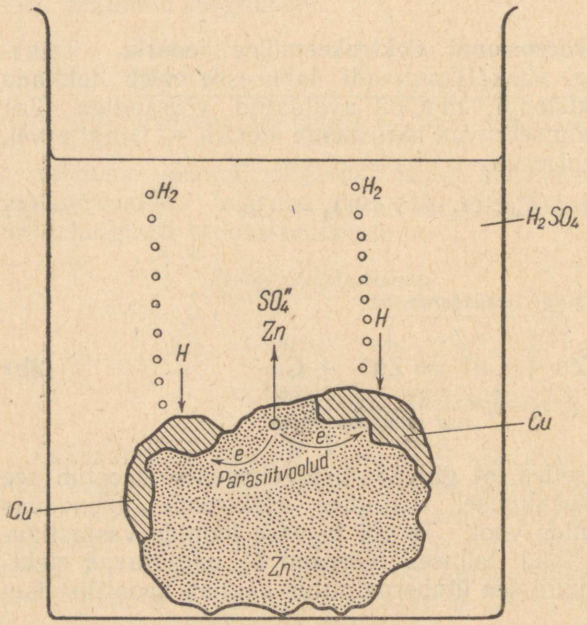
$2e$ $2e$ *vase redutseerumine*

Vahe seisab siin selles, et galvaanilises elemendis teostub see reaktsioon teatud vahekaugusel, kusjuures elektroode ühendavas juhtmes tekib elektronide vool. Tsingi ja vase ioonide vastastikusel toimel vask(II)sulfaadi lahuses (võrrand 4) paigutuvad elektronid samuti ümber, kuid see ümberpaigutus kannab kaootilist iseloomu.

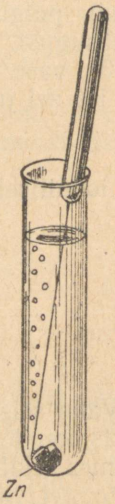
Vase ja tsingi vahetul kontaktil (kokkupuutel) elektrolüüdi juuresolekul tekivad samuti galvaanilised voolud, kuid need on ainult kohaliku iseloomuga. Neid nimetatakse „kohalikeks vooludeks". Need voolud just etendavad metallide korrosioonis põhilist osa. Seetõttu nimetatakse neid tihti ka parasiitvooludeks. Parasiitvoolude osa korrosioonis selgub järgmisest katsest.

Kui visata katseklaasi, mis sisaldab lahjendatud väävelhapet, tükike puhast tsinki, siis toimub vesiniku eraldumine väga aeglaselt võrrandi $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ kohaselt. Lisandades aga samasse katseklaasi mõne tilga vask(II)sulfaadi lahust, tugevneb vesiniku eraldumine, mis on galvaanilise paari vask—tsink tekki-

mise tulemuseks: tsingi pind kattub osaliselt vasega, mis eraldub võrrandi (4) kohaselt. Sellise vasetatud tsingi sisemuses tekivad elektrolüüdi juuresolekul kohalikud ehk parasiitvoolud (joon. 104) ja tsink korrodeerub kiiresti. Seega korrodeerub tsingi ja vase vahetul kontaktil, samuti nagu Daniell'i elemendis, aktiivsem metall — tsink. Analoogiliselt sellele korrodeerub elektrolüüdi juuresolekul kahest kontaktis olevast metallist alati aktiivsem metall. Iseloomus-



Joon. 104. Vasetatud tsingi ja väävelhappe reageerimise skeem.



Joon. 105. Tsingi ja vähem aktiivse metalli kontakti mõju väävelhappega toimuva reaktsiooni kiirusele.

tav on, et ülalnimetatud katses ei eraldu vesinik mitte tsingil, vaid vasel. See on tingitud asjaolust, et kohalikkude voolude puhul paigutuvad elektronid aktiivsemalt metallilt vähem aktiivsele. Tsingilt saabunud elektronid redutseerivad väävelhappe vesiniku ioone võrrandi $2H^{+} + 2e = H_2$ kohaselt. Seepärast ei eraldugi gaasiline vesinik mitte tsingil, vaid vasel. Kui korrosioonil puutuvad kokku aktiivsem ja vähem aktiivne metall, siis eraldub vesinik alati vähem aktiivsel metallil. Näiteks kui väävelhappes olevat tsingitükki puudutada

vask-, hõbe- või plaatinatraadiga (joon. 105), siis tugevneb tsingi ja happe vastastikune reaktsioon, kusjuures vesinik ei eraldu mitte tsingil, vaid sellest ehedamal metallil, näiteks plaatinal.

Käsitletud metallide korrosiooni nähtused toimusid tugeva elektrolüüdi — väävelhappe juuresolekul. Kuid korrosioon toimub ka nõrkade elektrolüütide, isegi vee juuresolekul (vt. allpool raua korrosioon vee osavõtul). Juuresoleva elektrolüüdi tugevus ei mõjusta korrosiooni elektrokeemilist olemust, vaid ainult tema kiirust. Tugeva elektrolüüdi juuresolekul võib metall korrodeeruda minutite ja tundide vältel, kuid nõrga elektrolüüdi puhul kuude ja aastate jooksul äärmiselt nõrkade parasiitvoolude toimel, mille tugevus on mõõdetav miljondikkude ampritega metalli põikpindala ruutsentimeetri kohta. Kuid ka selline näivalt aeglane kiirus ei kõrvalda korrosiooni poolt tekitatud kahju.

Vee kui elektrolüüdi korrodeeriv toime tugevneb, kui temasse satub näiteks õhust CO_2 või veel rohkem SO_2. See on seotud aktiivsete vesiniku ioonide kontsentratsiooni järsu suurenemisega elektrolüüdis. Suurte kütusekoguste põletamisel, mis tavaliselt sisaldavad väävlit, rikastub õhk kohati CO_2 ja SO_2-ga, mis õhust metalle katvasse niiskusekihti [1] sattudes moodustavad happed H_2CO_3 ja H_2SO_3. Paistab, nagu oleks metall asetatud happe lahusesse. Happed, osutudes tugevamateks elektrolüütideks kui vesi (eriti veel väävlishape — H_2SO_3), põhjustavad korrosiooniprotsessi energilisemat kulgemist. Sellega on seletatav ka metallkonstruktsioonide kiire hävimine vabrikute läheduses, raudteetranspordis jne.

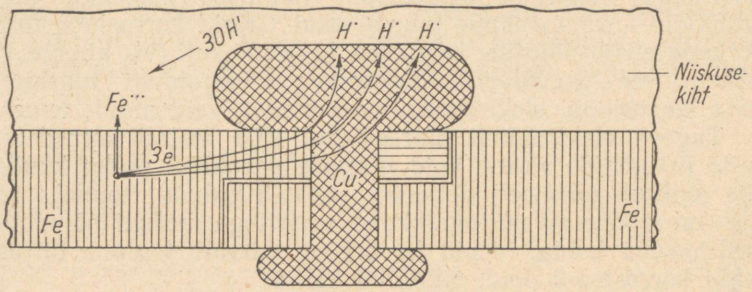
Käsitletust võib teha järgmised järeldused:

1. *Kahe metalli kokkupuutel tekivad elektrolüüdi juuresolekul kohalikud ehk parasiitvoolud, kusjuures elektronide vool on suunatud aktiivsemalt metallilt vähem aktiivsele.*
2. *Kahest kontaktis olevast metallist hävib (korrodeerub) elektrokeemilises reas vasakul seisev metall.*
3. *Korrosiooni kiirus on seda suurem, mida kaugemal teineteisest asetsevad elektrokeemilises reas galvaanilist paari moodustavad metallid ja mida tugevam on korrosioonist osavõttev elektrolüüt.*

---

[1] Õhus on harilikes tingimustes kõik esemed, sealhulgas ka metallide pinnad, kaetud õhukese veekihiga. Sellest kihist on küllalt, et ta etendaks elektrolüüdi osa metallide galvaanilisel korrosioonil.

Need järeldused lubavad teha rea praktilise tähtsusega otsuseid. Metallkonstruktsioonides tuleb vältida kardetavaid galvaanilisi paare, näiteks raudribade kinnitamist vaskneetidega (joon. 106). Sel puhul tekib galvaaniline paar raud—vask, milles parasiitvoolud on suunatud raualt (vähem ehe metall) vasele, kus nad



Joon. 106. Vasega kontaktis oleva raua korrosioon.

redutseerivad vesiniku ioone. Raualt siirduvad lahusesse positiivselt kahevalentsed $Fe^{\cdot\cdot}$-ioonid, mis vee OH'-ioonidega moodustavad raud(II)hüdroksüüdi. Protsessil kulgevaid reaktsioone võib avaldada järgmiste elektrokeemiliste võrranditega:

1) vee ioniseerumine: $2H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2OH'$

2) raua esmane oksüdeerumine: $\overset{0}{Fe} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2e$

3) raud(II)hüdroksüüdi tekkimine: $Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = Fe(OH)_2$

4) vesiniku redutseerumine: $2H^{\cdot} + 2e = 2H$

Atomaarne vesinik oksüdeerub õhuhapniku toimel veeks.

Tekkinud raud(II)hüdroksüüd (nn. valge rooste) oksüdeerub vee juuresolekul õhuhapniku toimel raud(III)hüdroksüüdiks:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

Raud(III)hüdroksüüd eraldab osaliselt vett:

$$Fe(OH)_3 = Fe\begin{cases} =O \\ -OH \end{cases} + H_2O$$

Ühend $FeO(OH)$ vastab oma koostiselt kõige rohkem leiduvale pruunile roostele [1].

Sellest näitest selgub õhuhapniku suur osatähtsus raua korrodeerumisel. Ka selgub, miks aurukatlad kõige tugevamini roostetavad värske, veel õhuhapnikku sisaldava vee sissevoolu kohtades.

---

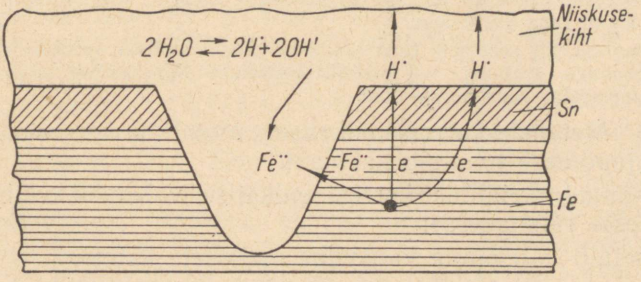
[1] Rooste koostis võib muutuda olenevalt tema tekkimistingimustest. Kõige sagedamini vastab tema koostis valemile $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ või $FeO(OH)$. Peale selle võib rooste tihti sisaldada veel raud(II)raud(III)oksüüdi (Fe_3O_4).

Korrosiooni kiirus kasvab tugevasti vähem aktiivsete metallide tühiste lisandite olemasolu korral aktiivsemates. Selle põhjus on selge: tekib galvaaniline paar, milles korrodeerub aktiivsem metall. Sellised galvaanilised paarid on võimalikud ka metalli ja temas sisalduvate mittemetalliliste lisandite vahel. Näiteks etendab raua roostetamisel tähtsat osa galvaaniline paar raud—raudtsementiit (Fe_3C); viimane kuulub terase koostisse. Sellega seletub ka, nagu juba eespool tähendatud, eriti puhaste rauasortide (näiteks elektrolüütraua) suur korrosioonikindlus.

Mõnikord koostatakse ka kunstlikult galvaanilisi paare metallide erivaliku teel, et kaitsta ühte või teist metalltoodet korrosiooni eest. Näiteks asetatakse mõnikord aurukatlasse tsingilehti, mis on kontaktis katla seintega. Tekib galvaaniline paar, milles korrodeerub aktiivsem metall — tsink, kaitstes seega katla seinu korrosiooni eest. See on niinimetatud tsingist „p r o t e k t o r i t e" menetlus. Samal viisil hoitakse ära ka pronksist laevakruvide korrodeerumist: laeva kere külge kinnitatakse mõned laevakruviga kontaktis olevad tsingitahvlid. Korrodeerub tsink, kuna laevakruvid ei söövitu mereveest. Tsingitahvlid asendatakse nende kulumisel uutega.

§ 15. Tsingitud ja tinutatud pleki korrosioon. Elektrokeemiline teooria võimaldab selgitada paljusid metalli korrosiooni juhtumeid ja edukalt võidelda korrosiooniga.

Võitlus raua korrosiooniga on suure rahvamajandusliku tähtsusega, sest et raud tähtsa tehnilise metallina väga kergesti roostetab. Paljudest raua korrosiooni vastu kaitsmise meetoditest kõrvutame sagedamini kasutatavat raua katmist tsingiga ja tinaga. Tina on suure vastupidavusega atmosfääri korrodeerivale toimele. Seetõttu kasutatakse õhukese tinakorraga kaetud raudp!ekki, nn. valget p!ekki konservikarpide, piima- ja teekannude jne. valmistamiseks. Tsink on tinast aktiivsem metall, kuid samuti heade kaitsvate omadustega, sest tema välispind kattub väga kiiresti õhukese läbipaistva, kuid tiheda oksüüdikorraga, mis kaitseb metalli korrosiooni eest.

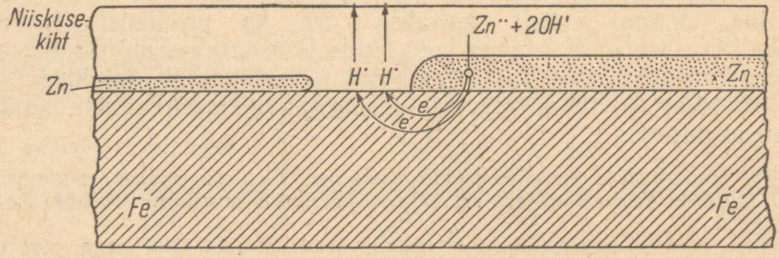


Joon. 107. Valgepleki korrosiooni skeem.

Metall korrodeerub pinnal. Seni kuni metalne kaitsekiht on terve, kriimustamata, käitub kaitstav metall samuti nagu teda kaitsev metall, käesoleval juhul nagu tina või tsink. Kuid rauani ulatuvate kriimustuste või mõrade ilmnemisel metalses kattekihis tekib paikliku pinnavigastuse kohtades galvaaniline paar raud—tsink või raud—tina. Elektrolüüdiks on alati pinda kattev niiskusekiht, milles tavaliselt on lahustunud gaasid (CO_2, tihti SO_2). Tekib galvaaniline korrosioon, mis põhjustab aktiivsema metalli hävimist. Nendes tingimustes on tinast kaitsekihi toime risti vastupidine tsingist kaitsekihi omale.

Galvaanilises paaris raud—tina on aktiivsemaks metalliks raud. Parasiitvool (elektronide vool) on suunatud raualt tinale: korrodeerub raud (joon. 107). Käesoleval juhul tina ei kaitse rauda, vaid, vastupidi, kiirendab tema roostetamist. Tinast kattekihi vigastatud kohtadel ilmub rooste punakaspruunide täppide näol (täpiline rooste), millede asemele tekivad kiiresti augud. Seda nähtust võib täheldada plekkpangedel, teekannudel jne.

Teistsugune olukord valitseb galvaanilises paaris raud—tsink. Tsink on rauast aktiivsem metall. Järelikult on sel juhul parasiitvool (elektronide vool)



Joon. 108. Tsingitud pleki korrosiooni skeem.

suunatud tsingilt rauale: korrodeerub tsink, aga mitte raud (joon. 108). Seega kaitseb tsink rauda nii terve kui ka vigastatud kattekihi puhul.

On selge, et kaitsva ja kaitstava metalli asukoht elektrokeemilises reas on suure praktilise tähtsusega. Rauda kaitseb hästi mangaanist, tsingist või kroomist kaitsekiht. Isegi selle kaitsekihi vigastumisel ja galvaaniliste paaride tekkimisel korrodeerub esimeses järjekorras kaitsekihi metall. Alles kaitsekihi täielikul hävimisel algab raua korrosioon.

Teistsugune pilt saadakse raua katmisel vähem aktiivse (ehedama) metalliga, näiteks hõbedaga, seatinaga või vasega: kaitsekihi vigastumisel tekkiv galvaaniline paar suurendab raua korrosiooni.

§ 16. Metallide korrosioonikaitse. Metallide korrosioon tekitab rahvamajandusele tohutuid kahjusid.

Tähtsamad metallide korrosioonikaitse vahendid võib jaotada järgmistesse rühmadesse:

a) metalli välispinna kaitsmine metalsete katetega;

b) metalli välispinna kaitsmine mittemetalsete katetega (näiteks metalltoodete värvimine);

c) metalli kaitsmine korrosiooni vastu legeerimise teel teatud lisanditega (korrosioonikindlad sulamid);
d) teised meetodid.

A. Kaitse metalliliste katetega. Tööstuses on väga levinud kaitsta tehnilise tähtsusega metalle nende välispinna katmisega teiste korrosioonikindlate metallidega.

1. Tsinkimine. Katmine tsingiga on kindel kaitse korrosiooni vastu. Tsingitud rauast tooted (panged, katuseplekk, torud jne.) ei roosteta niipea.

Kaitstava metalli pinda on võimalik tsinkida mitmel viisil.

a) Kuumalt tsinkimine: raudtooted kastetakse sulatatud tsingi vanni. Tänapäeval lisandatakse sulatatud tsingile umbes 3% alumiiniumi, mis tunduvalt vähendab tsingi kulu.

b) Galvaaniline tsinkimine toimub erivannides. Anoodiks on keemiliselt puhas tsink, katoodiks — tsingitavad tooted. Selle meetodiga saavutatakse suure tugevusega ja suure korrosioonikindlusega katteid (kuumalt tsingitud tooted on suhteliselt väiksema korrosioonikindlusega).

c) Tsinkimine Schoopi menetluse järgi (šopeerimine). Menetlus seisab selles, et metall sulatatakse ja eriaparaadiga pritsitakse kaitstavale pinnale. Aparaat töötab suruõhu abil. Aparaadisse asetatud tsinktraat sulatatakse paukgaasi leegiga. Vedel tsink haaratakse suruõhu poolt ja pihustatakse toote pinnale.

Šopeerimist kasutatakse kogukate toodete puhul, kus pole võimalik tarvitada teisi katmisviise. Suurem tsingikulu ja ebaühtlane kate on šopeerimise puuduseks, võrreldes teiste katmisviisidega.

d) Serardiseerimine. See menetlus seisab selles, et hoolikalt puhastatud raudtooted asetatakse aeglaselt pöörlevasse trumlisse, mis on täidetud tsinktolmu ja liivaga temperatuuril 250—400° C. Tsinktolm, sattudes tihedasse kokkupuutesse metalltoodetega, tsingib neid. Serardiseerimist kasutatakse ainult väikeste paksuseinaliste esemete tsinkimiseks.

2. Tinutamine — metalltoodete katmine õhukese tinakorraga. Tinutamisel kasutatavad viisid on samad mis tsinkimisel: tinutatakse toodete kastmisega sulatatud tinasse (kuumalt tinutamine), galvaanilisel teel ja šopeerimisega.

Vask-kööginõude tinutamine on kohustuslik (tina ei ole mürgine, kuna vaseühendid on mürgised).

3. Katmine teiste metallidega. Peale tina ja tsingi kasutatakse korrosioonivastaseks kaitseks veel teisi korrosioonikindlaid metalle. Siia kuulub metalli katmine nikliga, koobaltiga, kadmiumiga, kroomiga, seatinaga, kullaga, hõbedaga jne. Nende metallidega katmine toimub suuremalt jaolt galvaanilisel teel. Väga laialdast kasutamist leiab (eriti autotööstuses) kroomimine. Elektrolüüsiga on võimalik saavutada kaitstaval metallil hästi püsivat, tugevat, läikivat kroomikihti (termokroomimist vt. XXIII ptk., § 12).

Kaasajal osutatakse tähelepanu katmisele indiumiga [1]. Isegi õige õhuke indiumikiht kaitseb hästi metalle vee, õhu ja leeliste korrodeeriva toime eest.

4. Bimetallid. Bimetalle saadakse korrosioonikindla metallikihi teisele (kaitstavale) metallile pealevaltsimisel või pealevalamisel. Oma olemuselt ei erine bimetallitamine kirjeldatud katmisviisidest. Vahe on ainult selles, et bimetallil on paksem kaitsev metallikiht. Bimetallist valmistatakse plekki, traati jne. Suure tähtsusega on elektrotehnikas kasutatav bimetalliline juhe (mille südamik on terasest, välispind aga vasest), mis võimaldab vaske kokku hoida.

5. Aliteerimine. Kõrgel temperatuuril, eriti põlemisgaaside juuresolekul, korrodeeruvad teras- ja malmtooted väga tugevasti. Metallide kaitsmiseks kaetakse nende välispind kõrgetele temperatuuridele vastupidavate metallidega. Häid tulemusi annab toodete katmine alumiiniumiga. Terase ja malmi välispinnal tekitatakse kõrgel temperatuuril (1050—1100° C) alumiiniumi sulam, mis kujutab enesest raskesti sulavat alumiiniumi tahket lahust rauas. Kihi paksus on 0,5—2 mm ja ta asub tugevasti metallil. Kõrgel temperatuuril kattub metall õhukese alumiiniumoksüüdi kihiga, mis osutub heaks kaitsevahendiks. Sellist viisi metalli kaitsmiseks korrosiooni vastu nimetatakse aliteerimiseks ehk kaloriseerimiseks.

B. Metallide kaitse mittemetalliliste katetega.

1. Lakid ja värvid. Toodete katmine lakkidega ja värvidega on vanim ja levinum viis. Siia kuulub katuste ja teraskonstruktsioonide värvimine tööstuses, raudteetranspordis jne. Lakkide ja värvide abil tekitatakse metalli kaitstavale välispinnale tugev kile, mis kaitseb metalli atmosfääri ja teiste ainete korrodeeriva mõju eest. Kasutatavamad värvid on: ookrid — raud(III)-oksüüd-hüdraadist pruuni värvusega savid; rauamennik ehk muumia — raud(III)oksüüd (Fe_2O_3); erepunane seatinamennik (Pb_3O_4); tsinkvalge — tsinkoksüüd (ZnO) ja rida teisi. Kõiki neid värve kasutatakse koos kilet tekitavate ainetega, kõige sagedamini värnitsaga („õlivärvid").

2. Emailimine. Emailimine on metalltoodete välispinna katmine klaasitaolise massiga (emailiga). Emailimist kasutatakse

[1] Indium (In) on III rühma metall. Ta on väga pehme (seatinast pehmem), hästi peegeldav (suurem valgusepeegeldus kui hõbedal) ja madala sulamistemperatuuriga (156° C) metall. Saadakse tsingimaakide töötlemise jääkidest.

väga laialdaselt majapidamisriistade (pangede, pottide, vaagnate, kausside, vannide jne.) ja ka mõnede keemiatööstuse aparaatide valmistamisel. Emailid kaitsevad metalle väga hästi, kuid nende väga oluliseks puuduseks on haprus ja mõranemisvõimalus aparaatide töötamisel.

3. Torkreteerimine. Torkreteerimiseks nimetatakse metallesemete katmist õhukese betoonikihiga (tsemendi segu liiva ja peene kruusaga). Betoonikiht (torkret) seondub hästi rauaga, on veekindel ja vähetundlik suitsugaaside toimele. Torkret ehk pritsbetoon osutub raudkonstruktsioonide (sildade jne.) kindlaks kaitseks.

C. Korrosioonikindlad sulamid. Võitluses korrosiooniga etendavad tähtsat osa korrosioonikindlad metallisulamid. Terase legeerimine kroomiga, mangaaniga või nikliga võimaldab valmistada roostevaba terast, mida kasutatakse vedurite, turbiinide, traktorite jne. detailide valmistamisel.

Eriti suure tähtsusega on roostevaba teras keemilise aparatuuri valmistamisel, kus sagedamini kasutatakse teraseid, mis sisaldavad 14—20% kroomi, 7—12% niklit ja mitte rohkem kui 0,2% süsinikku. Suure happe- ja leelisekindlusega sulam omab koostist: niklit — 58%, molübdeeni — 17%, kroomi — 14%, volframit — 5%, rauda — 6%. Ka värvilistest metallidest saadakse korrosioonikindlaid sulameid. Näiteks osutus lämmastikhappe, rea orgaaniliste hapete, lämmastiku oksüüdide jne. toimele hästi vastupidavaks sulam koostisega: alumiiniumi — 94%, vaske — 4%, magneesiumi — 0,5% ja mangaani — 0,5%. Keemilise aparatuuri ehitamisel kasutatakse hea eduga ka suure räni sisaldusega (15—18% Si) happekindlaid malme. Leelisekindel malm on väiksema räni sisaldusega (sest et räni osaliselt leelistes lahustub).

D. Teised korrosioonikaitse-vahendid. Teistest korrosioonikaitse-vahenditest nimetame järgmisi:

1) azoteerimine teeb metalli välispinna kõvaks ja tõstab samaaegselt tema korrosioonikindlust;

2) heaks korrosioonikaitse-vahendiks on metalltoodete välispinna katmine mineraalõliga või rasvaga;

3) hapete transportimiseks soovitatakse metalltsisterne seestpoolt katta õhukese kummikorraga (gummeerimine);

4) metalsete välispindade poleerimine tõstab nende korrosioonikindlust;

5) tihti tekitatakse metalli välispinnale korrosioonikindel kiht selle keemilisel töötlemisel (terase fosfaatimine, oksüdeerimine jt.).

Aurukatla metallseinte kaitsmiseks tuleb eelnevalt kõrvaldada vee liigne karedus, sest et katla seinad just katlakivi kihi all tugevasti korrodeeruvad. Veepehmendajatena püütakse kasutada aineid, mis samaaegselt kaitsevad katlametalli korrosiooni eest. Sellise toimega on näiteks trinaatriumfosfaat.

Laboratoorsed tööd.

37. töö. Floteerimine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Grafiitpulber (või talk), peenike ja puhas (savivaba) liiv, petrooleum.

b) Nõud ja seadised:

Portselankauss, 2 katseklaasi.

Töö teostamise kord:

1. Võrdsetes hulkades võetud liiv ja grafiitpulber (või talk) segada hoolega portselankausis.
2. Jaotada segu kahte ossa. Asetada iga osa eri katseklaasi.
3. Valada mõlematesse katseklaasidesse vett ($^1/_4$ katseklaasist). Lisada ühte katseklaasi veel 2 tilka petrooleumi.
4. Loksutada mõlemaid katseklaase. Mida täheldatakse?
5. Seletada mõlemates katseklaasides täheldatud nähtust, lähtudes järgmisest: a) et liiv märgub veega paremini kui talk; b) et grafiitpulber ja talk märguvad petrooleumiga paremini kui veega.

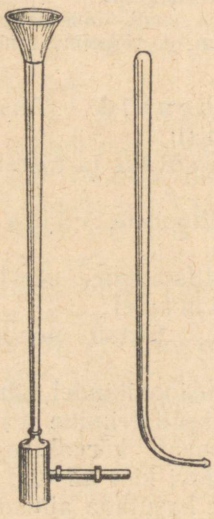
38. töö. Seatina(II)oksüüdi redutseerimine söega.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Tükk puidusütt, seatina(II)oksüüd.

b) Nõud ja seadised:



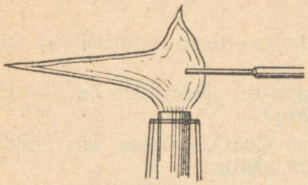
Joon. 109. Jootetorud.

Põleti (või küünla lõik, mis on kinnitatud vineeri- või papitükile), jootetoru, taskunuga (või lantsett).

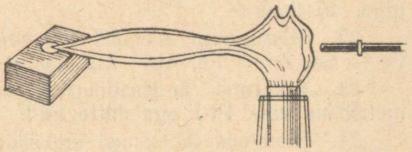
Märkus. Leegi temperatuuri võib tunduvalt tõsta, kui jootetoru (joon. 109) abil puhuda õhku põleti või küünla leeki. Kui asetada jootetoru ots leegi sisemusse, saadakse mittevalgustav pistleek (joon. 110). Hapniku liia tõttu oksüdeeruvad temas paljud metallid. Niisugust leeki nimetatakse oksüdeerivaks. Kui jootetoru ots asetada küünla või põleti leegi äärele ja puhuda õhku mitte liiga tugevasti, jääb leek valgustavaks, kuigi ta hälbib (joon. 111). Selles leegiosas olevad hõõgkuumad söeosakesed mõjuvad redutseerivalt paljudele ainetele [näiteks hõbeoksüüdile (Ag_2O), seatina(II)oksüüdile (PbO) jt.]. Niisugust leeki nimetatakse redutseerivaks.

Töö teostamise kord:

1. Teha noaga (või lantsetiga) söetükki väike süvend ja asetada sellesse veidi seatina(II)oksüüdi.
2. Puhuda jootetoru abil nõrgalt õhku küünla või põleti leeki, hoides toru nii, et tema ots vaevalt puudutaks leegi serva. Juhtida pistleegi ots söetükil olevale seatina(II)oksüüdile. Jälgida, et leek oleks kogu aeg valgustav (redutseeriv leek).
3. Lasta tekkinud seatinakuulil jahtuda, võtta ta söe



Joon. 110. Oksüdeeriv leek.



Joon. 111. Redutseeriv leek.

süvendist ja taguda alasil laiaks — veendumise otstarbel, et tõesti on tegemist metallilise seatinaga.

4. Kirjutada söe redutseerumise reaktsiooni võrrand.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused on metallide iseloomustavad füüsilised omadused?
2. Milles seisab ainete metallilise oleku erisus?
3. Kuidas dissotsieeruvad metallis kaaliumi, kaltsiumi ja alumiiniumi aatomid? Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.
4. Kuidas klassifitseeritakse metalle?
5. Nimetada sulamite põhiliigid ja näidata nende iseärasused.
6. Mis on pronks, duralumiin, babiit, joode?
7. Mis on eutektikum? Mida täheldatakse kahe metalli *A* ja *B* a) eutektilise, b) eel-eutektilise ja c) üle-eutektilise sulami tardumisel?
8. Mis on metallide elektrokeemiline rida ja missuguseid järeldusi on võimalik temast teha?
9. Missugused allnimetatud metallidest tõrjuvad vesinikku hapetest välja ja missugused ei tõrju: tsink, alumiinium, seatina, raud, elavhõbe, hõbe?
10. Loetleda tähtsamad oksüüdmaagid. Missuguseid metalle leidub looduses sulfiididena?
11. Mis on boksiit, pürolusiit, kromiit?
12. Kuidas jaotuvad oma iseloomult maagilisandid?
13. Nimetada tähtsamad rauamaagid ja leida valemi põhjal suurema rauasisaldusega (protsentides avaldatud) maak.
14. Mis on floteerimine, elektromagnetiline rikastamine ja milleks neid kasutatakse?
15. Iseloomustada metallurgia põhiharusid: hüdro-, püro- ja elektrometallurgiat.
16. Nimetada tähtsamaid metallide tootmise viise nende looduslikkudest ühenditest.
17. Kas maakidest metallide tootmise ja korrosiooniprotsessid on oksüdeeruva või redutseeruva iseloomuga?
18. Nimetada korrosiooni põhiliigid.
19. Milles seisab galvaanilise korrosiooni olemus?

20. Näidata raua korrosioonil (näiteks kontaktis vasega) kulgevate protsesside skeeme.

21. Milles seisab metalli korrosioonikaitse erinevus tema katmisel a) tsingiga, b) tinaga?

22. Missugused metallid korrodeeruvad järgmistes paarides: Zn — Cu, Fe — Sn, Zn — Fe, Al — Hg, Fe — Ni, Cu — Mg?

23. Kui raud- ja plaatinatraat on kokkupuutes $CuSO_4$ lahuses, siis eraldub metalliline vask Pt-l, aga mitte Fe-l. Seletada seda nähtust.

24. Nimetada tähtsamad metallide korrosioonikaitse vahendid.

25. Mis on aliteerimine?

XXI peatükk.

Perioodilise süsteemi esimese rühma metallid.

§ 1. Perioodilise süsteemi esimese rühma elemendid. Perioodilise süsteemi esimese rühma elemendid on kõik metallid. Neid elemente iseloomustab nende aatomite välise elektronkihi ühesugune struktuur: esimese rühma kõikide elementide aatomid omavad väliskihis ainult ühte elektroni. Seetõttu on nad oma keemilistes ühendites positiivselt ühevalentsed. Neil puudub täiendavate elektronide juurdevõtmise tendents, mistõttu esimese rühma elemendid ei moodusta negatiivseid ioone.

Esimese rühma elementide aatomite välise elektronkihi struktuur on kõigil täiesti ühesugune; nad erinevad üksteisest väljastpoolt teise elektronkihi struktuuris: liitiumi, naatriumi, kaaliumi, rubiidiumi ja tseesiumi aatomid omavad eelviimases elektronkihis 8 elektroni (liitium — 2), kuna vase, hõbeda ja kulla aatomid sisaldavad samas kihis 18 elektroni.

See asjaolu avaldab suurt mõju esimese rühma elementide omadustele ja on aluseks nende jagamisele kaheks rühmaks: 1) põhirühma kuuluvad: liitium, naatrium, kaalium, rubiidium ja tseesium, 2) allrühma kuuluvad: vask, hõbe ja kuld.

Põhirühm haarab elemente, mis moodustavad tugevaid leelisi. Seepärast nimetatakse liitiumi, naatriumi, kaaliumi, rubiidiumi ja tseesiumi *leelismetallideks*. Vask, hõbe ja kuld moodustavad vaserühma.

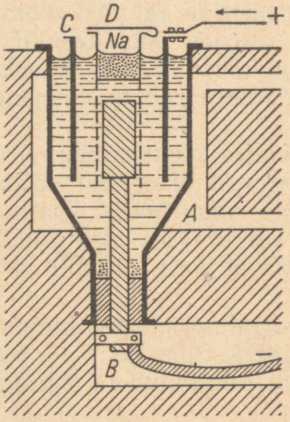
Leelismetallid on tüüpilisemad metallide esindajad. Metallilised omadused avalduvad kõige järsemalt leelismetallidel. Nende aatomid annavad kergesti oma ainukese valentselektroni ära. Seetõttu nad oksüdeeruvad kergesti, olles samal ajal energilised redutseerijad. Nad asetsevad elektrokeemilise rea algul. Looduses leidub neid ainult keemiliste ühenditena. Leelismetalle pole võimalik saada harilikkude redutseerijate — süsiniku, süsinikoksüüdi või vesiniku toimel. Nende saamiseks tuleb kasutada kõige tugevamat redutsee-

rijat — elektrivoolu katoodil, s. o. neid saadakse leelismetallide soolade või hüdroksüüdide elektrolüüsil.

Leelismetallidest on suurima tähtsusega naatrium ja kaalium.

§ 2. Naatrium ja tema ühendid. Naatrium moodustab umbes 2,4% maakera koore kaalust. Naatriumkloriidi näol esineb ta määratute kivisoolalademetena ja sisaldub suurtes hulkades lahustunult merevees. Suuri naatriumnitraadi ($NaNO_3$) lademeid leidub Ameerikas Tšiilis (tšiili salpeetrina). NSV Liidus leidub teda suurtes hulkades tenardiidi (Na_2SO_4), mirabiliidi ehk glaubrisoola ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), glauberiidi ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$) ja teiste mineraalide näol. Kara-Bogaz-Goli lahes leiduvad glaubrisoola tagavarad on rikkamaid naatriumsulfaadi leiukohti maailmas. Suuri naatriumisoolade varusid leidub Kaukasuses ja Siberis.

Metallilist naatriumi saadakse sulatatud naatriumhüdroksüüdi (NaOH) elektrolüüsil.

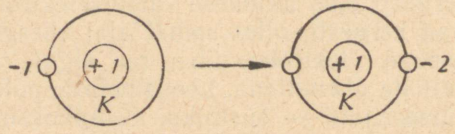


Joon. 112. Metallilise naatriumi saamise elektrolüüsija skeem.

Joonisel 112 on kujutatud metallilise naatriumi saamise seadeldise skeem. Ahju müüritud raudanum *A*, mida soojendatakse kuumade küttegaasidega, sisaldab sulatatud naatriumhüdroksüüdi (NaOH). Katoodiks on anuma *A* põhja läbiv paks raudvarras *B*. Anoodiks on nikkelsilinder *C*. Katoodi ümbritseb raudvõrk, mille ülemine osa läheb üle kaanega suletavaks silindriks *D*. Võrk eraldab elektrolüüsil tekkinud metallilist naatriumi anoodiruumist. Sulanud metalliline naatrium koguneb silindrisse *D*, kust teda perioodiliselt välja tõstetakse ja vormidesse valatakse.

Puhtal kujul on naatrium hõbevalge pehme metall. Sulab temperatuuril 98° C ja keeb 880° C. Tema erikaal on 0,97.

Vesinikuga moodustab ühendi koostisega NaH — naatriumhüdriid (vesinik esineb temas ühevalentse negatiivse ioonina H^-, joon. 113). Naatriumhüdriid on tahke valge aine, mis vee toimel kergesti laguneb.



Joon. 113. Vesiniku negatiivse valents-iooni tekkimise skeem.

Metalliline naatrium oksüdeerub kergesti. Lagundab vett külmalt, kusjuures eraldub vesinik:

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

Metallilist naatriumi hoitakse alal petrooleumis, bensiinis või teistes sellistes vedelikkudes.

Hapnikuga moodustab naatrium kaks ühendit: Na_2O — naatriumoksüüdi ja Na_2O_2 — naatriumperoksüüdi. Naatriumoksüüd reageerib energiliselt veega, kusjuures moodustub naatriumhüdroksüüd (NaOH):

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Naatriumperoksüüd reageerib samuti energiliselt veega, mille tulemuseks on atomaarse hapniku eraldumine:

$$Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O$$

Naatriumperoksüüd mõjub niiskuse juuresolekul tugeva oksüdeerijana.

Naatriumhüdroksüüdi saadakse tehnikas peamiselt naatriumkloriidi vesilahuse elektrolüüsil. Protsessi väljendab skemaatiliselt järgmine võrrand:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

Kõrvalainetena saadakse vesinikku ja kloori, mida kasutatakse teisteks otstarveteks [näiteks kasutatakse kloori kloorlubja valmistamiseks, vesinikku aga ammoniaagi (NH_3) sünteesiks].

Väiksemates kogustes valmistatakse naatriumhüdroksüüdi kustutatud lubja [$Ca(OH)_2$] toimel sooda (Na_2CO_3) lahusesse soojendamisel:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$) on vees lahustumatu ja filtrimisel kergesti kõrvaldatav. Naatriumhüdroksüüdi lahust aurutatakse kuni tahke produkti saamiseni.

Naatriumhüdroksüüd on valge tahke aine. Ta tuleb müügile kas pulgakestena või tükkides. Naatriumhüdroksüüd on hügroskoopne. Lahtiselt seistes reageerib õhus leiduva süsinikdioksüüdiga võrrandi kohaselt:

$$2NaOH + CO_2 = \underset{\text{naatrium-karbonaat}}{Na_2CO_3} + H_2O$$

Seepärast hoitakse naatriumhüdroksüüdi hermeetiliselt suletavates nõudes.

Naatriumhüdroksüüdi (kaustilist soodat) kasutatakse laialdaselt tööstuses ja laboratooriumides.

Naatrium ühineb energiliselt paljude metalloididega ja moodustab nendega soolasid, näiteks: NaCl — naatriumkloriid, NaBr — naatriumbromiid, NaJ — naatriumjodiid jt. Naatriumi halogeensoolasid käsitleti XII peatükis. Süsihappega moodustab naatrium kaks rida soolasid:

H_2CO_3	$NaHCO_3$	Na_2CO_3
süsihape	naatriumvesinik-karbonaat	naatrium-karbonaat

Naatriumkarbonaati (Na_2CO_3, sooda) kasutatakse laialdaselt tööstuses. Naatriumvesinikkarbonaati ($NaHCO_3$, söögisooda) kasutatakse arstiteaduses. Neid soolasid käsitleti lähemalt XVII peatükis.

Suurt kasutamist leiab ka naatriumnitraat ($NaNO_3$, tšiili salpeeter). Tänapäeval toodetakse seda ainet kunstlikult (õhulämmastikust). Kasutatakse väetisena. Teisi naatriumisoolasid käsitleti vastavate hapete juures.

§ 3. Kaalium ja tema ühendid. Kaaliumi ühendid on küllalt levinud. Kaaliumi leidub taimede tuhas. Ta kuulub mitmesuguste anorgaaniliste ühendite näol mulla ja kivimite koostisse. Kaalium on paljude mineraalide (põldpao, vilgukivi jt.) koosteosa.

NSV Liidus leiduvad kõige rikkamad ja kvaliteedilt parimad kaalisoolade lademed. Juba üksnes NSV Liidu Berezniki-Solikamski lademete varud ületavad palju kordi muu maailma lahustuvate kaalisoolade varusid.

Peale Solikamski on kaalisoola lademeid avastatud ka NSV Liidu teistes rajoonides. Suurimat huvi pakub alles osaliselt uuritud Uurali-Emba rajoon, kus esialgsete kokkuvõtete järgi leidub suuri kaalisoolade varusid. Kaalisoolade varusid on avastatud samuti Lääne-Kasahstanis, Turkmenistanis, Lõuna-Tadžikistanis ja teistes rajoonides.

NSV Liidus toodetavad looduslikud kaaliumiühendid:

1. Mineraal s ü l v i i n on oma keemiliselt koostiselt kaaliumkloriid (KCl). Koos naatriumkloriidiga moodustab ta hiiglasuuri mineraal sülviniidi lademeid. Solikamski sülviniit sisaldab keskmiselt 25% KCl ja 75% NaCl.

2. Mineraal k a r n a l l i i t, koostisega $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Looduslik mineraal sisaldab keskmiselt umbes 23% kaaliumkloriidi.

3. Mineraal k a i n i i t, koostisega $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$.

Neid mineraale kasutatakse põllumajanduses väetisena (peenestatud kujul), kuid ka lähteainena suurema kaaliumisisaldusega väetiste valmistamisel; lõpuks on nad tooraineks mitmesuguste kaaliumiühendite tootmisel.

Metallilist kaaliumi saadakse kaaliumhüdroksüüdi elektrolüüsil. Kaalium on hõbevalge pehme metall, mis sulab temperatuuril 63,5° C ja keeb temperatuuril 762° C. Tema erikaal on 0,86.

Kaalium oksüdeerub väga kergesti, mispärast teda hoitakse petrooleumis, bensiinis või teistes taolistes vedelikes.

Kaalium on oma keemiliste omaduste poolest naatriumist ja liitiumist energilisem metall, mis on tingitud kaaliumi aatomite nõrgemast sidemest valentselektroniga, võrreldes naatriumi ja liitiumi aatomitega. Kaalium lagundab energiliselt vett:

$$2H_2O + 2K = \underset{\text{kaalium-hüdroksüüd}}{2KOH} + H_2 + 96{,}2 \text{ kcal}$$

Selle reaktsiooni soojusefekt on suurem kui naatriumil:

$$2H_2O + 2Na = \underset{\text{naatrium-hüdroksüüd}}{2NaOH} + H_2 + 88{,}6 \text{ kcal}$$

Kaaliumi reageerimisel veega süttib vesinik eraldumisel reaktsiooni soojuse toimel põlema. Kaalium moodustab hapnikuga ühendid: K_2O — kaaliumoksüüd; K_2O_2 ja K_2O_4 — kaaliumperoksüüdid. Veega reageerides moodustavad nad kaaliumhüdroksüüdi (KOH) võrrandite kohaselt:

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$
$$K_2O_2 + H_2O = 2KOH + \underset{\text{atomaarne hapnik}}{O}$$

Nii kaaliumperoksüüd (K_2O_2) kui ka naatriumperoksüüd (Na_2O_2) on tugevad oksüdeerijad.

Kaalium moodustab vesinikuga kaaliumhüdriidi (KH). Kaaliumhüdriid on valge kristalne aine, mis vee toimel kergesti laguneb. Kaaliumhüdriidis on vesiniku aatom elektriliselt negatiivne (H^--ioon).

Kaaliumhüdroksüüd (KOH) (teisiti sööbekaalium) on samuti nagu naatriumhüdroksüüdki hügroskoopne valge tahke aine. Teda

saadakse analoogiliselt naatriumhüdroksüüdile. Naatrium- ja kaaliumhüdroksüüd on tugevad leelised.

Kaaliumhüdroksüüdi kasutatakse rohelise seebi ja teiste kaaliumisoolade valmistamisel.

Kaalium ühineb energiliselt halogeenidega, väävliga, fosforiga ja teiste elementidega, moodustades soolasid. Tähtsamaid kaaliumisoolasid:

Kaaliumkloriid (KCl) on valge kristalne, vees kergesti lahustuv aine. Leidub looduses mineraal sülviinina. Peale selle kuulub kaaliumkloriid sülviniidi (KCl + NaCl), karnalliidi ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ja teiste mineraalide koostisse. Kaaliumkloriidi kasutatakse väetisena ja teiste kaaliumiühendite valmistamisel.

Kaaliumnitraat (kaalisalpeeter, KNO_3) on valge kristalne aine. Kasutatakse musta püssirohu valmistamisel, väetisena (sisaldab kahte taimede toite-elementi — lämmastikku ja kaaliumi), liha soolamisel, pürotehnikas jne.

Kaaliumkarbonaat (K_2CO_3) — potas (lk. 387).

Kaaliumsulfaat (K_2SO_4) on valge kristalne aine. Kasutatakse peamiselt väetisena.

Teisi kaaliumisoolasid käsitleti vastavate hapete juures.

§ 4. **Kaaliväetised.** Kaalium on taimede toitaine. Taimed ammutavad mullast tunduvaid hulki kaaliumisoolasid. Viljasaagiga kõrvaldatakse need soolad põldudelt, millega vähendatakse mulla kaaliumivarusid. Näiteks hea kapsasaagi puhul võetakse põllu hektaarilt 500 ja enam kg kaaliumi (arvutatud K_2O-na), hea kartulisaagi puhul 220 ja rohkem kg kaaliumi jne.

Mulla kaaliumisisaldus on tähelepanuvääriv. Ta oleneb mulla iseloomust, kuid keskmiselt sisaldab üks hektaar 20—30 t kaaliumi (K_2O-na), seega saagiga kõrvaldatavast hulgast mitu korda rohkem. Kuid kaalium leidub mullas peamiselt raskesti lahustuvate ja taimede poolt raskesti omastatavate ühendite näol. Seepärast omab põllumajanduses suurt tähtsust lahustuvate kaaliumisoolade mulda viimine väetiste näol.

Kaaliväetisena kasutatakse laialdaselt peenestatud sülviniiti, mis sisaldab 10—17% K_2O. Solikamski soolade töötlemisel saadakse suurema K_2O-sisaldusega soolasid. Nendest nimetame 20-, 30- ja 40-protsendilisi soolasid, mis sisaldavad vastavalt 20, 30 ja 40% K_2O.

Heaks kaaliväetiseks on harilik tuhk. Ta sisaldab keskmiselt 10% K_2O. Peale selle sisaldab tuhk veel fosforit (3—5%, arvutatud P_2O_5-na). Seega osutub ta samaaegselt nii kaali- kui ka fos-

forväetiseks. Peale selle sisaldab tuhk veel kaltsiumi, mis etendab mullas positiivset osa. Akadeemik D. N. Prjanišnikovi arvestuste järgi on võimalik NSV Liidus koguda aastas umbes 1 700 000 t tuhka.

Agronoomilises praktikas on kombeks saanud avaldada väetistes, mullas jne. leiduvaid tähtsamaid elemente nende oksüüdina. Näiteks avaldatakse fosforisisaldus alati P_2O_5-na. Sellist ümberarvutust teostatakse isegi nende ühendite suhtes, mis hapnikku ei sisalda. Näiteks avaldatakse väetise kaaliumkloriidi (KCl) kaaliumisisaldus K_2O-na. Seega ei sisalda 40%-line kaalisool mitte 40% kaaliumkloriidi, vaid 40% K_2O.

KCl ümberarvutamine K_2O-ks ja ümberpöördult toimub keemiliste arvutuste kohta kehtivate üldiste juhiste kohaselt. Näiteks leitakse 40%-lise soola nimetuse all tuntud väetise protsentides avaldatud KCl-sisaldus järgmiselt: et 100 g 40%-list soola „sisaldab" 40 g K_2O, siis leitakse esmalt võrde abil sellele vastav KCl hulk, teades, et 1 g-molile (s. o. 94 g) K_2O-le vastab 2 g-moli (s. o. 149 g) KCl:

$$94 \text{ g } K_2O - 149 \text{ g KCl}$$
$$40 \text{ g } K_2O - x \text{ g KCl}$$

siit

$$x = 63{,}4 \text{ g KCl}$$

Järelikult sisaldab 100 g antud väetist 63,4 g KCl ehk 63,4%. Analoogiliselt toimub ka KCl ümberarvutamine K_2O-ks.

§ 5. Ülevaade leelismetallide rühmast. Leelismetallide omaduste ühtsus on tingitud välise ja väljastpoolt teise (peale liitiumi) elektronkihi ühesugusest struktuurist, nagu selgub tabelist.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide arv üksikutes kihtides					
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Liitium (Li)	6,94	3	3	2	1				
Naatrium (Na)	22,997	11	11	2	8	1			
Kaalium (K)	39,096	19	19	2	8	8	1		
Rubiidium (Rb) . . .	85,48	37	37	2	8	18	8	1	
Tseesium (Cs)	132,91	55	55	2	8	18	18	8	1

Leelismetallid on keemiliselt väga aktiivsed. Seepärast ei leidu neid looduses puhtal kujul. Vesinikuga moodustavad leelismetallid hüdriide: LiH, NaH, KH, RbH, CsH. Need hüdriidid on tahked ained, mis vee toimel kergesti lagunevad. Nad sisaldavad vesinikku negatiivse ühevalentse ioonina (vt. joon. 113). Leelismetallid osutuvad teiste metallide hulgas kõige tugevamateks redutseerijateks.

Leelismetallid oksüdeeruvad kergesti. Seepärast hoitakse neid

hapnikku mittesisaldavates vedelikkudes (petrooleumis, bensiinis, petrooleetris jne.). Leelismetallide tüüpiliste oksüüdide üldvalem on R_2O, s. o. Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O ja Cs_2O. Need kõik on aluselised oksüüdid. Nad reageerivad veega väga energiliselt, andes hüdroksüüde koostisega ROH, s. o. LiOH, NaOH, KOH, RbOH ja CsOH. Leelismetallide hüdroksüüdid on vees hästi lahustuvad ja moodustavad teiste metallidega võrreldes tugevamaid leelisi.

Leelismetallid reageerivad energiliselt veega, lagundades seda järgmise skemaatilise võrrandi kohaselt:

$$\underset{\text{leelis-metall}}{2R} + 2H_2O = \underset{\text{leelis}}{2ROH} + H_2$$

Leelismetallid reageerivad energiliselt halogeenide, väävli, fosfori ja teiste elementidega, moodustades soolasid. Nende soolade koostist võib esitada näiteks üldvalemiga RX halogeenide kohta, kus R on leelismetall (Li, Na, Rb või Cs) ja X on halogeen (F, Cl, Br või J). Peaaegu kõik leelismetallide soolad on vees hästi lahustuvad (raskesti lahustuvaid soolasid on väga vähe).

Leelismetallide rühma elemendid ei sarnane üksteisega mitte üksnes keemiliste, vaid ka füüsiliste omaduste poolest. Kõik leelismetallid on hõbevalge värvusega, väga pehmed (noaga lõigatavad), suhteliselt väikese erikaaluga, s. o. nad kuuluvad kergemetallide hulka, sulavad kergesti. Kõrgeim sulamistemperatuur on liitiumil — 180° C.

Vaatamata suurele sarnasusele erinevad leelismetallide rühma elemendid siiski üksteisest. Üksikute leelismetallide individuaalsete iseärasuste kõrvutamisel selgub tähelepanuväärv reeglipärasus. Nagu halogeenide rühmal, täheldatakse ka leelismetallidel individuaalsete omaduste järkjärgulist muutumist üleminekul ühelt elemendilt teisele olenevalt aatomi massist, elektronkihtide arvust ja struktuurist (vt. tabelit selle paragrahvi algul). Nimetatud seaduspärasus avaldub nii keemiliste kui ka füüsiliste omaduste suhtes. Leelismetallide aatomi massi (aatomkaalu) kasvamisega suureneb ka nende erikaal, kuna sulamis- ja keemistemperatuur alanevad, erisoojus väheneb jne. Isegi metalli pehmus kasvab aatomkaalu suurenedes. Mida suurem on vahepealsete elektronkihtide arv, seda kergemini annab väliskiht valentselektrone ära. Kõige raskemini annab valentselektrone ära liitiumi aatom, kõige kergemini — tseesiumi aatom. Vastavalt sellele on nendest tseesium kõige energilisem metall, kuna vähem energiline on liitium.

Toome vastavad andmed leelismetallide rühma elementide kohta.

Ioniseerumisprotsessi skeem	Ioniseerumisenergia kcal/g-aatomi kohta
$Li = Li^+ + e$	—123,5
$Na = Na^+ + e$	—117,9
$K = K^+ + e$	—99,6
$Rb = Rb^+ + e$	—95,9
$Cs = Cs^+ + e$	—89,4

Ioniseerumisel neeldub soojust: ta on endotermiline protsess. Negatiivsete ioonide (näiteks halogeenide puhul) tekkimisel vabaneb soojust. Ioniseerumisenergia on seoses leelismetalli aatomi raadiusega.

Omadused	Liitium (Li)	Naatrium (Na)	Kaalium (K)	Rubiidium (Rb)	Tseesium (Cs)
Aatomkaal	6,94	22,997	39,096	85,48	132,91
Erikaal	0,53	0,97	0,86	1,52	1,87
Sulamistemperatuur (°C)	179	98	63,5	39,0	28,5
Keemistemperatuur (°C)	1336	880	762,2	696	670
Erisoojus	0,941	0,293	0,166	0,079	0,048
Aatomi raadius ongströmides (Å)	1,57	1,92	2,36	2,53	2,74
Iooni raadius ongströmides (Å)	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
Energiakulu valentselektroni kõrvaldamiseks välisest elektronkihist (ioniseerumis-energia) kcal-tes elemendi gramm-aatomi kohta	123,5	117,9	99,6	95,9	89,4
Madalaim temperatuur, millel toimub veel jää lagundamine metalliga (°C)	—	— 98	—105	—108	—116
Hüdroksüüdide lahustuvus vees temp. 20° C (%-des)	11,3	51,8	52,4	∞	∞ *
Välise elektronkihi elektronide arv (valentselektronide arv)	1	1	1	1	1
Kõrgeim positiivne valents	+1	+1	+1	+1	+1
Negatiivne valents	ei moodusta negatiivseid ioone				

* Sümbol ∞ tähistab suurt lahustuvust.

Selleks et liitium, naatrium ja kaalium ühineksid hapnikuga, tuleb neid algul (s. o. põlemise alustamiseks) süüdata. Rubiidium ja tseesium süttivad ise nii hapnikus kui ka õhus. Tseesium süttib kõige kergemini ja reageerib kõikidest leelismetallidest kõige energilisemalt hapnikuga.

Analoogilist suhet täheldatakse ka leelismetallide reageerimisel veega: kõige rahulikumalt reageerib liitium. Kõige ägedamalt (isesüttimisega) reageerib veega tseesium. Leeliste keemiline aktiivsus suureneb liitiumilt tseesiumini. Metalli aatomkaalu kasvades suureneb ka tema lahustuvus. Tekkesoojus kahaneb. Nii on ühe g-moli LiOH tekkesoojus 116,8 kcal, kuna CsOH tekkesoojus on 101 kcal jne.

Näitlikkuse mõttes on leelismetallide rühma elementide mõned käsitletud omadused kõrvutatud tabelis lk. 483.

§ 6. Vase allrühma elemendid. Esimeses rühmas moodustavad vähem aktiivsed metallid vask, hõbe ja kuld eri allrühma. See on seotud vase allrühma elementide aatomite struktuuri erisustega ja nende suhtelise suurusega.

Vase allrühma elementide aatomite struktuuri põhiandmed:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide arv kihtides *K L M N O P*
Vask (Cu)	63,57	29	29	2 8 18 1
Hõbe (Ag)	107,88	47	47	2 8 18 18 1
Kuld (Au)	197,2	79	79	2 8 18 32 18 1

Vase allrühma elementide aatomitel on välises elektronkihis samuti ainult üks elektron. Selles seisab nende sarnasus. Samuti nagu leelismetallid, on ka vase allrühma elemendid positiivselt ühevalentsed ja ei moodusta negatiivse valentsiga ioone. Nad kõik võivad moodustada R_2O tüüpi oksüüde. Vase allrühma elementide aatomid erinevad leelismetallide aatomitest väljastpoolt teise elektronkihi struktuurilt. Kuna leelismetallide väljastpoolt teine elektronkiht sisaldab 8 elektroni (vt. tabelit eelmises paragrahvis), sisaldab vase, hõbeda ja kulla eelviimane kiht 18 elektroni, kusjuures see kiht pole täiesti stabiliseerunud ning võib elektrone ära anda. Nii on kahevalentse vase ühendid iseloomustavamad ja moodustuvad sagedamini kui ühevalentse vase ühendid. Et vase aatomi

väliskiht sisaldab ainult ühe elektroni, siis võib positiivselt kahevalentne vase ioon Cu^{++} tekkida ainult väljastpoolt teises elektronkihis ühe elektroni äraandmise teel. Analoogiliselt moodustab kuld positiivselt ühe- ja kolmevalentseid ioone (ioonid Au^{+} ja Au^{+++}). Kolmevalentse kulla ühendid on samuti iseloomustavamad ja moodustuvad sagedamini kui ühevalentse kulla ühendid. Kulla aatomi väliskiht sisaldab samuti ühe elektroni. Järelikult võib positiivselt kolmevalentne Au^{+++}-ioon tekkida ainult lähema sisemise 18-elektronilise kihi kahe elektroni loovutamisel.

Vase allrühma elementide erisuseks on väljastpoolt teise elektronkihi struktuur ja selle osavõtt ioonide moodustamisest. Mitte vähemal määral ei avaldu ka esimese rühma mõlemate allrühmade metallide aatomite suhtelise suuruse erinevus.

Kõrvutame vase, hõbeda ja kulla aatomite raadiused samades perioodides asuvate leelismetallidega:

Aatomite raadiused (Å-des)

K . . .	2,36	Rb . . .	2,53	Cs . . .	2,74
Cu . . .	1,28	Ag . . .	1,44	Au . . .	1,44

Vase allrühma elementide aatomitel on tunduvalt väiksemad mõõted. Nende valentselektron asub tuumale lähemal ja teda peetakse tugevamini kinni kui vastaval leelismetallil. Seepärast on vask, hõbe ja kuld ka leelismetallidest vähem aktiivsed. Nad asetsevad elektrokeemilise rea lõpul. Seepärast oksüdeeruvad vase allrühma elemendid raskemini ja redutseeruvad kergemini. Nad ei lagunda vett ei külmalt ega soojendamisel. Looduses leidub neid puhtal kujul (kulda leidub ainult ehedalt) ja nad on kergesti redutseeritavad maakidest. Näiteks võib vaske redutseerida tema oksüüdmaakidest söe, süsinikoksüüdi, vesiniku jt. ainete toimel. Vaske, hõbedat ja kulda võib redutseerida ja puhastada (rafineerida) elektrolüütiliselt vesilahustest, mis leelismetallide puhul on võimatu. Leelismetallide hüdroksüüdid on tugevad, keemiliselt aktiivsed alused, kuna vase allrühma metallide hüdroksüüdid on nõrgad, ebapüsivad ja vees lahustumatud.

§ 7. Vask. Vaske leidub looduses peamiselt mitmesuguste maakide näol: vaskläik (Cu_2S), vasepüriit ($CuFeS_2$), kupriit (punane vasemaak, Cu_2O), malahhiit [$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$] jt. NSV Liidus on rikkalikud vasemaakide leiukohad Kasahstanis, Kaukasuses, Uuralis ja Altais.

Vaske saadakse tema oksüüdmaakidest söega redutseerimise teel. Vase saamine sulfiidmaakidest on palju keerulisem. Vask(I)-

sulfiid muudetakse põletamise teel oksüüdiks ja sellest saadakse toorvask (puhastamata). Viimast puhastatakse elektrolüüsi teel (rafineerimine).

Vask on puhtal kujul punase värvusega pehme metall. Tema erikaal on 8,9. Sulamistemperatuur 1083° C. Puhast vaske kasutatakse elektrijuhtmete, vasknõude, -katelde, destilleerimiskatelde jne. valmistamiseks. Et vaseühendid on mürgised, siis tuleb toidu valmistamiseks kasutatavad vasknõud tinutada (tinaga katta). Vask kuulub paljude sulamite koostisse.

Kuivas õhus vask aeglaselt tuhmub, niiskes õhus aga kattub rohelise aluselise vask(II)karbonaadi [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] kihiga. Lahjendatud sool- ja väävelhape ei reageeri vasega. Kontsentreeritud väävelhape lahustab vaske soojendamisel. Lämmastikhappes lahustub vask külmalt. Vase lahustamine H_2SO_4-s ja HNO_3-s on seotud hapete eneste desoksüdeerumisega (redutseerumisega).

Vask on oma ühendites positiivselt ühe- ja kahevalentne. Ühevalentse vase ühendeid leidub vähe. Nendest nimetame vask(I)-oksüüdi (Cu_2O) — punase värvusega kristalne pulber. Suurima tähtsusega on kahevalentse vase ühendid. Vask(II)oksüüd (CuO) on musta värvusega aine, mis tekib vase kuumutamisel õhus. Vask(II)hüdroksüüd [$Cu(OH)_2$] tekib leeliste toimel vase sooladesse, näiteks:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

See on ebapüsiv aine. Kuumutamisel laguneb, mille tulemusena tekib must vask(II)oksüüd:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Vask(II)sulfaati ehk vasevitrioli ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) käsitleti varem. Vask(II)kloriid ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) on sinise värvusega kristallid. Vask(II)nitraat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] — sinised õhu käes märguvad kristallid. Aluseline vask(II)karbonaat [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] esineb looduses mineraal malahhiidina. Kõik vase ühendid on mürgised.

§ 8. **Hõbe.** Hõbedat leidub looduses ehedalt ja maakidena, milledest tähtsaimad on hõbeläik ehk argentiit (Ag_2S) ja sarvhõbe (AgCl). NSV Liidus on hõbedamaagi leiukohti Altais ja Nertšinski läheduses.

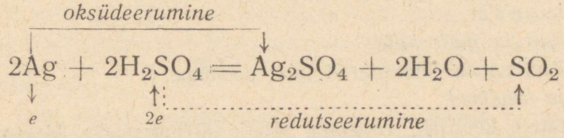
Puhas hõbe on väga pehme, hästi venitatav läikiv valge metall. Tema erikaal on 10,5. Sulamistemperatuur 961° C. Oma elektri- ja soojusejuhtivuse poolest ületab hõbe kõiki tavalisi metalle.

Hõbedat kasutatakse puhtal kujul tema pehmuse tõttu väga harva. Harilikult valmistatakse temast suurema või väiksema vase-

sisaldusega sulameid. Sulami hõbedasisaldust tähistatakse nn. p r o o v i g a. Proov näitab, mitu kaaluosa hõbedat sisaldub sulami 1000 kaaluosas. NSV Liidus kasutatakse peamiselt sulamit prooviga 875, s. o. hõbedasisaldusega 87,5%. Hõbeda sulameid kasutatakse vahetusraha, iluasjade jne. valmistamiseks.

Hõbe ei oksüdeeru õhus isegi soojendamisel. Väävelvesiniku toimel kattub hõbeda pind musta korraga (tekib Ag_2S kiht). Lahjendatud happed ei mõju hõbedale. Hõbe lahustub lämmastikhappes ja moodustab seejuures hõbenitraadi ($AgNO_3$, põrgukivi). Hõbe lahustub ka kuumas väävelhappes. Need reaktsioonid ei ole tavalised metalli poolt vesiniku hapetest väljatõrjumise reaktsioonid. Hõbe ja samuti ka vask asetsevad elektrokeemilises reas vesinikust paremal ja ei ole hapetega reageerides suutelised eraldama gaasilist vesinikku H_2. Hõbeda reageerimine HNO_3-ga ja H_2SO_4-ga (samuti ka vase reageerimine nende hapetega) on seotud nende hapete eneste desoksüdeerumisega (redutseerumisega).

Näiteks Ag reageerib H_2SO_4-ga järgmise võrrandi kohaselt:



Hõbe on oma ühendites ühevalentne. Halogeenidega annab ta järgmisi ühendeid: AgF, AgCl, AgBr ja AgJ. Peale AgF on kõik hõbehalogeniidid vees lahustumatud. Enamik hõbeda soolasid on valgustundlikud, s. o. nad lagunevad valguse toimel, eraldades metallilist hõbedat. Sellel põhineb nende kasutamine fotograafias. Hõbehüdroksüüd (AgOH) püsib ainult väga nõrkades vesilahustes.

Leeliste toimel hõbeda sooladesse tekib pruun hõbeoksüüdi sade, näiteks:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2NaNO_3$$

§ 9. Kuld. Kulda leidub looduses eranditult ehedana soonte ja pesadena kivimites või teradena liivas (kullaliiv). Tähtsamad kulla leiukohad on NSV Liidus, Austraalias, Kalifornias, Alaskas ja Transvaalis. Kullatoodangu poolest omab NSV Liit maailmas esikohta.

Kulla tootmisel kasutatakse mehaanilisi ja keemilisi menetlusi. Kuld eraldatakse liivast mehaanilisel menetlusel pesemise teel (keemilistest menetlustest vt. lk. 453).

Puhas kuld on väga pehme sepistatav metall. Tema erikaal on 19,3. Sulamistemperatuur 1063° C. Õhu käes ei oksüdeeru.

Harilikult ei kasutata kulda tema pehmuse tõttu puhtal kujul. Temast valmistatakse mitmesuguseid sulameid. Kasutatakse punast kulda — sulamit vasega, kollast kulda — sulamit hõbedaga, rohelist kulda — sulamit hõbeda ja kadmiumiga.

Kulla ja vase sulameid kasutatakse iluesemete, müntide jne. valmistamiseks. Kuldesemed sisaldavad tavaliselt 58% kulda, kuna mündid sisaldavad 90%. Kuld on ühendites positiivselt ühe- ja kolmevalentne. Happed ei toimi kullasse. Kuld lahustub ainult kuningvees, moodustades kloorkuldhapet ($HAuCl_4$). Selle happe soolasid nimetatakse kloorauraatideks. Kuldoksüüde kuld(I)oksüüdi (Au_2O) ja kuld(III)oksüüdi (Au_2O_3) võib saada ainult kaudsel teel. Esimene neist on nõrkade leeliseste, teine nõrkade happeliste omadustega. Kõik kulla ühendid on ebapüsivad: nad lagunevad soojendamisel metallilist kulda eraldades.

Laboratoorsed tööd.

39. töö. Naatriumhüdroksüüdi saamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

Kaltsineeritud sooda, kustutatud lubi, soolhape.

b) Nõud ja seadised:

Portselankauss, kolmjalg võrguga, põleti, filtrimisseadis, klaaspulgake, katseklaasid, keeduklaas mahutavusega 100 cm^3, mõõtsilinder mahutavusega 100 cm^3, kaalud.

Töö teostamise kord:

1. Kaaluda 5 g kaltsineeritud soodat, lahustada 50 cm^3 vees ja lisada juurde 8 g kustutatud lupja.
2. Kirjutada sooda ja kustutatud lubja reaktsiooni võrrand. Kas sooda esineb reaktsiooni saadustes?
3. Segu keeta, segades teda klaaspulgakesega.
4. Et teada saada reaktsiooni lõppu, filtritakse osa lahusest 10 minutit peale keemise algust ja proovitakse, kas lahuses leidub soodat. Selleks lisatakse filtritud lahusega katseklaasi veidi soolhapet. Sooda olemasolu puhul hakkab katseklaasi sisu kihisema. Sel juhul tuleb keetmist jätkata, kuni proov annab eitava tulemuse.

Märkus. Sooda tõestamine põhineb sellel, et kõik happed (nende hulgas ka soolhape) annavad soodaga süsihappe:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$$

Süsihape on ebapüsiv ja laguneb gaasiliseks süsinikdioksüüdiks ja veeks:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow$$

Süsinikdioksüüd, eraldudes katseklaasis olevast vedelikust, põhjustab kihisemist.

5. Keetmise lõpetamisel lahjendada veega portselankausi sisu, valada klaasi ja pesta kauss.

6. Lahus filtrida klaasist puhtasse portselankaussi. Mis jäi filtrile?

7. Aurutada filtraat kuivaks. Lõpupoole ettevaatlikult aurutada, segades pidevalt klaaspulgakesega, ja kui vaja, ajutiselt eemaldada põletit (naatriumhüdroksüüdi pritsmed põhjustavad kardetavaid põletushaavu; tarvitada kaitseprille!).

8. Leida reaktsiooni võrrandi (p. 2) põhjal, kui palju soodat on tarvis 200 kg naatriumhüdroksüüdi saamiseks.

40. töö. Kaaliumi ja naatriumi tõestamine.

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

HCl, NaCl, KCl, naatriumvesiniktartraadi ($NaHC_4H_4O_6$) ja dikaaliumdivesinikpüroantimonaadi ($K_2H_2Sb_2O_7$) lahused.

b) Nõud ja seadised:

Klaaspulgakesse sulatatud plaatinatraat, põleti, sinine (koobalt-) klaas, 3 katseklaasi, klaaspulgake.

Töö teostamise kord:

a) Kaaliumi- ja naatriumisoolade leekreaktsioonid.

1. Puhastada plaatinatraat. Valada selleks ühte katseklaasidest veidi soolhapet, kasta plaatinatraat happesse ja kuumutada põleti leegis. Traadi märgamist ja kuumutamist tuleb jätkata, kuni värvuseta leek enam ei värvu.

2. Valada katseklaasi veidi kaaliumkloriidi lahust, kasta puhastatud plaatinatraat sellesse ja panna põleti värvuseta leeki. Kaaliumisoolade aurud värvivad leegi punakasvioletseks.

3. Kasta traat uuesti kaaliumkloriidi lahusesse, panna ta leeki ja vaadata leeki seekord läbi koobaltklaasi. Kas läbi koobaltklaasi on näha kaaliumisooladele iseloomustav violetne leegi värvus?

4. Puhastada plaatinatraat uuesti (vt. p. 1).

5. Valada kolmandasse katseklaasi veidi naatriumkloriidi lahust. Märjata plaatinatraat selle lahusega ja panna põleti leeki. Leek värvub kollaseks, mis on iseloomustav naatriumisooladele.

6. Kasta traat uuesti naatriumkloriidi lahusesse, panna ta leeki ja vaadata leeki läbi sinise klaasi. Kas sinine klaas adsorbeerib leegi kollaseid kiiri?

7. Valada kaaliumkloriidi ja naatriumkloriidi lahused ühte katseklaasi. Kasta plaatinatraat segusse ja panna leeki. Milline värvus on leegil? Katse näitab, et naatriumisooladele iseloomustav kollane värvus varjab kaaliumisooladele iseloomustavat violetset värvust.

8. Kasta traat uuesti kaaliumkloriidi ja naatriumkloriidi lahuste segusse, panna ta leeki ja vaadata leeki läbi sinise klaasi. Missugune leegi värvus paistab läbi klaasi?

9. Vastata, kuidas on võimalik plaatinatraadi ja sinise (koobalt-) klaasi abil tõestada a) kaaliumisoolade, b) naatriumisoolade ja c) kaaliumi- ja naatriumisoolade segu olemasolu.

b) Lahustumatute sademete saamine.

1. Valada katseklaasi umbes 1 cm^3 kaaliumkloriidi lahust ja lisandada sama hulk naatriumvesiniktartraadi ($NaHC_4H_4O_6$) lahust. Segada katseklaasi sisu ja jätta seisma. Kui lahused polnud liiga lahjendatud, siis tekib teatud aja pärast (mõnikord ka järgmisel päeval) nn. viinakivi (kaaliumvesiniktartraat, $KHC_4H_4O_6$) jämedakristalliline sade võrrandi kohaselt:

$$KCl + \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{vesiniktart-}\\\text{raat}}}{NaHC_4H_4O_6} = \underset{\text{viinakivi}}{KHC_4H_4O_6\downarrow} + NaCl$$

ehk ioonilisel kujul:

$$K^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6\downarrow + Na^{\cdot} + Cl'$$

ehk peale mittemuutunud ioonide väljajätmist:

$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6\downarrow$$

2. Valada katseklaasi umbes 1 cm³ naatriumkloriidi lahust ja lisandada sama hulk kaaliumdivesinikpüroantimonaadi ($K_2H_2Sb_2O_7$) lahust. Kui lahused polnud liiga lahjendatud, siis tekib varsti naatriumdivesinikpüroantimonaadi ($Na_2H_2Sb_2O_7$) kristalne sade võrrandi kohaselt:

$$2NaCl + \underset{\substack{\text{kaalium-}\\\text{divesinik-}\\\text{püroantimonaat}}}{K_2H_2Sb_2O_7} = \underset{\substack{\text{naatriumdi-}\\\text{vesinik-}\\\text{püroantimonaat}}}{Na_2H_2Sb_2O_7\downarrow} + 2KCl$$

ehk ioonilisel kujul

$$2Na^{\cdot} + 2Cl' + 2K^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = Na_2H_2Sb_2O_7\downarrow + 2K^{\cdot} + 2Cl'$$

ehk peale mittemuutunud ioonide väljajätmist:

$$2Na^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = Na_2H_2Sb_2O_7\downarrow$$

Märkus. $KHC_4H_4O_6$ ja $Na_2H_2Sb_2O_7$ moodustavad kergesti ülekküllastunud lahuseid, mis raskendab kaaliumi ja naatriumi katioonide tõestamist, sest tekkinud sade võib koosneda ülalnimetatud ainetest.

Seepärast soovitatakse katioonide $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ tõestamisel katseklaasi proovitava vedelikuga (peale sadestava reaktiivi juurdelisamist) väljastpoolt jahutada veejoaga ja samaaegselt kraapida katseklaasi seinu seestpoolt klaaspulgakesega. Sel juhul eralduvad katseklaasi seinast mikroskoopilised osakesed, mis toimides kristallisatsioonikeskustena takistavad ülekküllastunud lahuste tekkimist. Sellega kergendatakse $KHC_4H_4O_6$ ja $Na_2H_2Sb_2O_7$ sadestumist.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugusteks allrühmadeks jaotatakse esimese rühma metallid? Missuguseid metalle ja mispärast nimetatakse leelismetallideks? Loetleda need.
2. Kuidas saadakse metallilist naatriumi? Nimetada metallilise naatriumi tähtsamad omadused.
3. Kirjutada naatriumi tähtsamate ühendite valemid.
4. Kirjutada sülviini, sülviniidi, karnalliidi ja kainiidi valemid.
5. Mis on 40%-line sool? Kas siin on tegemist 40% kaaliumkloriidiga või K_2O-ga?
6. Sool sisaldab 60% puhast kaaliumkloriidi. Leida, mitmele protsendile K_2O-le see vastab.
7. Kirjutada järgmised reaktsioonivõrrandid:
   a) naatriumkloriid + kaaliumdivesinikpüroantimonaat;
   b) naatriumnitraat + kaaliumdivesinikantimonaat;
   c) kaaliumkloriid + naatriumvesiniktartraat;
   d) kaaliumnitraat + naatriumvesiniktartraat.

8. Missugust valentsi (positiivset või negatiivset) omavad leelismetallid ühendites?

9. Kuidas järjestuvad leelismetallid nende aatomite sideme nõrgenemise suhtes valentselektronidega ja keemilise aktiivsuse suhtes?

10. Loetleda peamised järeldused, mis on saadud leelismetallide rühma elementide võrdlemisel.

11. Nimetada esimese rühma mõlemate allrühmade elementide väliste elektronkihtide struktuuride erinevusi. Näitena tuua kaaliumi ja vase aatomite elektronstruktuuride skeemid.

12. Loetleda tähtsamad vasemaagid.

XXII peatükk.

Perioodilise süsteemi II—VII rühma metallid.

II rühma metallid.

§ 1. Teise rühma metallide üldiseloomustus. Siia kuuluvad ühelt poolt metallid berüllium, magneesium, kaltsium, strontsium, baarium ja raadium ning teiselt poolt tsink, kadmium ja elavhõbe. Nende metallide aatomite väliskihis on kaks elektroni. Seetõttu moodustavad nad positiivselt kahevalentseid ioone ja oksüüde üldvalemiga RO. Negatiivseid ioone ei tunta. Väljastpoolt teine kiht ei võta osa ioonide moodustamisest.

Keemiliste omaduste poolest jagunevad teise rühma elemendid kahte rühma: 1) põhirühma — berülliumirühma — kuuluvad: berüllium, magneesium, kaltsium, strontsium, baarium ja raadium; 2) allrühma — tsingirühma — kuuluvad: tsink, kadmium ja elavhõbe. Rühmad erinevad teineteisest väljastpoolt teise elektronkihi struktuurilt: berülliumirühma elementide aatomitel on (peale berülliumi enda) selles kihis 8 elektroni, kuna tsingirühma aatomitel on 18 elektroni (vt. tabelit lk. 496). Selles suhtes tähelda takse analoogiat esimese rühma metallidega.

§ 2. Berülliumirühm. Toome selle rühma elementide aatomite struktuuri põhiandmed:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomi elektronide üldarv	Elektronide arv kihtides						
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
Berüllium (Be)	9,02	4	4	2	2					
Magneesium (Mg)	24,32	12	12	2	8	2				
Kaltsium (Ca)	40,08	20	20	2	8	8	2			
Strontsium (Sr)	87,63	38	38	2	8	18	8	2		
Baarium (Ba)	137,36	56	56	2	8	18	18	8	2	
Raadium (Ra)	226,05	88	88	2	8	18	32	18	8	2

Berülliumirühma elementide kahe välise elektronkihi struktuuri sarnasus tingib rea ühiseid omadusi. Puhtal kujul on kõik need elemendid hõbevalged metallid, kuid leelismetallidest kõvemad. Keemiliselt on nad küllalt aktiivsed. Nad oksüdeeruvad õhu käes, andes aluselise iseloomuga oksüüde üldvalemiga RO. Reageerides veega moodustavad nad leelisi üldvalemiga $R(OH)_2$, näiteks: $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ jne., mis vees raskemini lahustuvad kui leelismetallide hüdroksüüdid. Allrühmas suureneb hüdroksüüdide lahustuvus berülliumilt raadiumini. Samas järjestuses muutuvad ka nende aluseline iseloom ja keemiline aktiivsus: berülliumhüdroksüüd on amfoteerne, baariumhüdroksüüd on tugev alus.

§ 3. Berüllium ja magneesium. Berülliumi saadakse tema sulatatud soolade elektrolüüsil. Berüllium on kõva valge metall, erikaaluga 1,85. Väikese erikaalu tõttu kasutatakse teda kergesulamite valmistamiseks. Berüllium on õhu suhtes korrosioonikindel, sest ta kattub oksüüdist kaitsekihiga. Berülliumoksüüd (BeO) on väga raskesti sulav valge aine. Veega moodustab hüdroksüüdi $Be(OH)_2$. Berülliumhüdroksüüdil on selgesti avalduv amfoteerne iseloom, mis suhtes ta selle allrühma teistest elementidest järsult erineb ja meenutab alumiiniumi. Nagu alumiinium, nii lahustub ka berüllium leelistes.

Magneesium on hõbevalge kerge metall (erikaal 1,74). Õhu käes oksüdeerub aeglaselt. Põleb heleda leegiga, andes seejuures magneesiumoksüüdi (põletatud magneesium, MgO). Hapetega reageerib kergesti, kuid leelised temale ei mõju. Kõrgel temperatuuril lagundab vett.

Leidub looduses mitmesuguste soolade näol. Magneesiumkarbonaat moodustab mineraale magnesiiti ($MgCO_3$) ja dolomiiti ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Merevees leidub teda magneesiumkloriidina ($MgCl_2$) ja magneesiumsulfaadina ($MgSO_4$). Magneesiumsulfaati ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) tuntakse kibe- ehk inglissoola nime all. Suurt tähtsust omavad looduslikud magneesiumiühendid: talk ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) ja eriti asbest ($CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$) (tulekindel materjal). Magneesiumhüdroksüüd [$Mg(OH)_2$] on nõrk, vees vähe lahustuv alus.

Magneesium on taimede toite-element. Ta kuulub klorofülli koostisse. Magneesiumi kasutatakse mõnede kergesulamite valmistamiseks.

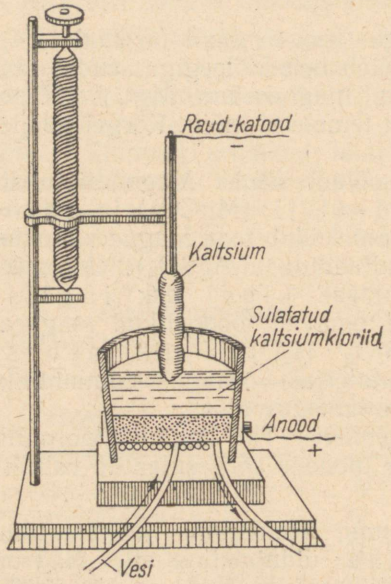
§ 4. Leelismuldmetallid. Kaltsiumi, strontsiumi ja baariumi tuntakse leelismuldmetallide üldnimetuse all. Nad on teise rühma metallidest kõige aktiivsemad. Nad on tüüpiliste metalliliste omadustega, kuigi need avalduvad nõrgemal määral kui

leelismetallidel. Ühendites on nad positiivselt kahevalentsed. Nad ei moodusta teistsuguse positiivse valentsiga või negatiivse valentsiga ioone. Õhu käes oksüdeeruvad kergesti, andes aluselise iseloomuga oksüüde üldvalemiga RO. Need reageerivad vahetult veega, andes hüdroksüüde: $RO + H_2O = R(OH)_2$. Hüdroksüüdide keemiline aktiivsus kasvab kaltsiumilt baariumini. Kaltsium, strontsium ja baarium reageerivad veega külmalt skemaatilise võrrandi $2H_2O + R = R(OH)_2 + H_2$ kohaselt. Kõige energilisemalt lagundab vett baarium.

Leelismuldmetallid ühinevad vesinikuga, moodustades hüdriide üldvalemiga RH_2, näiteks CaH_2 — kaltsiumhüdriid (sarnasus leelismetallidega). Hüdriididest on vesinik, nagu mainiti lk. 476, negatiivselt ühevalentne.

Kaltsium, strontsium ja baarium ühinevad külmalt aeglaselt lämmastikuga, andes nitriide, näiteks Ca_3N_2 — kaltsiumnitriid. Leelismuldmetallidest on kõige tähtsamad kaltsium ja baarium.

§ 5. Kaltsium ja tema ühendid. Kaltsiumi ühendid on looduses väga levinud süsihappe, väävelhappe, fosforhappe ja teiste hapete soolade näol. Kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$) moodustab tüsedaid kriidi-, marmori- ja lubjakivilademe id. Kaltsiumsulfaati leidub kipsi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ja anhüdriidi ($CaSO_4$) näol. Kaltsiumfosfaadina kuulub kaltsium fosforiitide ja apatiitide koostisse. Nende soolade tähtsusest ja kasutamisest vt. XVI ptk.



Joon. 114. Seade elektrolüüsiga metallilise kaltsiumi saamiseks.

Puhast metallilist kaltsiumi saadakse tema sulatatud soolade elektrolüüsil.

Joonisel 114 on kujutatud seade metallilise kaltsiumi saamiseks elektrolüüsi teel. Vannis asub sulatatud kaltsiumkloriid, mis sisaldab 16% sulapagu (CaF_2). Kaltsiumfluoriidi lisandatakse kaltsiumkloriidi sulamistemperatuuri alandamiseks (puhas kaltsiumkloriid sulab temperatuuril 774° C, kuna tema ülalnimetatud segu sulab temperatuuril 660° C). Katoodiks on terasvarras. Metalliline kaltsium sadestub korrapäratu kihina katoodil.

Puhas kaltsium on läikiv, üsna kõva metall (umbes vase kõvadusega). Erikaal 1,55. Õhu käes

oksüdeerub kiiresti. Lagundab vett külmalt, andes kaltsiumhüdroksüüdi [$Ca(OH)_2$].

Kaltsiumoksüüdi (CaO, kustutamata lubi) saadakse lubjakivi kuumutamisel. Kõrgel temperatuuril laguneb lubjakivi (kaltsiumkarbonaat) võrrandi kohaselt:

$$\underset{\text{lubjakivi}}{CaCO_3} = \underset{\text{kustutamata lubi}}{CaO} + CO_2$$

Kustutamata lupja kasutatakse ehitusalal. Veega ühinedes annab ta kustutatud lubja, eraldades sealjuures soojust (eksotermiline reaktsioon):

$$\underset{\text{kustutamata lubi}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{kustutatud lubi}}{Ca(OH)_2} + 15{,}9 \text{ kcal}$$

Kustutatud lubja kasutamine sideainena ehitusalal põhineb tema omadusel reageerida aeglaselt õhu süsihappegaasiga ja tekitada kaltsiumkarbonaadi tugevat massi:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Kustutatud lupja tarvitatakse liiva ja veega segatult („lubjaseguna") kivimüüride ladumisel ja krohvimisel.

Kustutatud lubja vesilahus (lubjavesi) on tugeva aluselise reaktsiooniga. Õhu käes muutub lubjavesi sogaseks, sest õhu süsihappegaasiga ühinemisel tekib temas lahustumatu kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$). Veega segatult annab kustutatud lubi valge, piimataolise vedeliku („lubjapiima").

Looduslikku lubjakivi ja kustutatud lupja kasutatakse mulla l u p j a m i s e k s. Lupjamine mõjub mullale soodustavalt, tõstes selle viljakust. Lubja soodustav mõju mullale on tingitud sellest, et kaltsium, reageerides mulla kolloididega, annab mullale püsiva peenesõmeralise struktuuri, mis omakorda kindlustab paremat niiskuse ja õhu juurdevoolu taimede juurtele. Peale selle, reageerides mulla hapetega, vähendab lubi mulla happesust, luues seega soodsama keskkonna taimede juurte arenemisele. Lõpuks on lubjas sisalduv kaltsium taimede toite-element. Vee karedus on tingitud temas lahustunud kaltsiumi ja magneesiumi bikarbonaatidest ja sulfaatidest.

§ 6. Baarium ja tema ühendid. Raadium. Baariumi leidub looduses baariumkarbonaadi ($BaCO_3$, viteriit), baariumsulfaadi ($BaSO_4$, raskepagu) ja teiste ühendite näol. Puhtal kujul on baa-

rium hõbevalge metall. Ta oksüdeerub kiiresti õhu käes ja lagundab vett külmalt. Baariumhüdroksüüd [$Ba(OH)_2$] lahustub vees kaltsiumhüdroksüüdist [$Ca(OH)_2$] paremini.

Baariumkloriid ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) on valge kristalne pulber. Kasutatakse võitluses põllumajanduslikkude kahjuritega. Mürgine.

Baariumsulfaat ($BaSO_4$) on vees ja hapetes lahustumatu valge kristalne pulber. Teda kasutatakse tsinksulfiidiga (ZnS) segatuna litopooni nime all valge värvina.

Leelismuldmetallide hulka kuulub ka raadium. Ta on puhtal kujul hõbevalge metall, mis õhu käes kiiresti oksüdeerub. Lagundab vett külmalt. Raadiumi tähelepanuväärv erisus seisab tema aatomite lagunemises (radioaktiivne lagunemine).

§ 7. Tsingirühm. Tsingirühma kuuluvad tsink, kadmium ja elavhõbe. Nad moodustavad perioodilise süsteemi teise rühma kõrvalrühma. Nad erinevad pearühmast (berülliumirühmast) selle poolest, et nende aatomite teine väliskiht sisaldab 18 elektroni (berülliumirühma aatomid sisaldavad selles kihis 8 elektroni).

Toome tsingirühma elementide aatomite struktuuri põhiandmed:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv aatomis	Elektronide arv kihtides K L M N O P
Tsink (Zn)	65,38	30	30	2 8 18 2
Kadmium (Cd)	112,41	48	48	2 8 18 18 2
Elavhõbe (Hg)	200,61	80	80	2 8 18 32 18 2

Tsingirühma aatomite väljastpoolt teine 18-elektroniline kiht on stabiilsem kui vaserühma (esimene rühm) aatomitel. Ta ei võta osa ioonide moodustamisest ega anna elektrone ära. Seetõttu on tsingi, kadmiumi ja elavhõbeda kõrgeim positiivne valents +2. Peale selle moodustab elavhõbe veel ühendeid, milledes ta on positiivselt ühevalentne. Tsingirühma metallid, samuti nagu kõik teise rühma ülejäänud metallid, ei moodusta negatiivseid ioone.

Teise rühma metallidest on tsink, kadmium ja elavhõbe kõige väiksema aktiivsusega. Nad ei lagunda vett külmalt. Oksüdeeruvad raskesti. Nende hüdroksüüdid on vees lahustumatud ning osutuvad nõrkadeks alusteks. Tsinkhüdroksüüd on isegi amfoteerne (vt. allpool).

§ 8. Tsink. Tähtsamad tsingimaagid on tsinkläik (ZnS) ja galmei ($ZnCO_3$). Puhas tsink on sinakasvalge metall, erikaaluga 7,1. Õhu käes kattub ta õhukese oksüüdikorraga, mis takistab eda-

sist oksüdeerumist. Madalal temperatuuril on tsink rabe, kuid temperatuuril 110—120° C hästi painduv ja lehtedeks valtsitav.

Tsinkplekist valmistatakse vanne, pesunõusid jne. Tsinki kasutatakse raua tsinkimiseks roostekaitse eesmärgil (tsingitud raud).

Kõrgel temperatuuril põleb tsink tsinkoksüüdiks (ZnO). Tsinkoksüüdi kasutatakse valge värvina (tsinkvalge). Tsinkhüdroksüüd [$Zn(OH)_2$] on lahustumatu, kuid hapetes ja leelistes lahustuv:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + 2H_2O$$

$Zn(ONa)_2$ ehk Na_2ZnO_2 on naatriumtsinkaat. Peale selle lahustub tsink vahetult leelistes:

$$2NaOH + Zn = Zn(ONa)_2 + H_2$$

Need reaktsioonid näitavad tsingi amfoteerset iseloomu.

Tähtsamad tsingisoolad: tsinksulfaat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) (kasutatakse arstiteaduses antiseptikumina) ja tsinkkloriid ($ZnCl_2$) (kasutatakse liiprite immutamiseks mädanemise vastu ja jootmisel).

Tsinkkloriidi kasutamine jootmisel põhineb järgmisel. Metallesemete välispind on alati kaetud õhukese oksüüdikorraga. Sulanud joode ei ühine oksüdeerunud pinnaga ja kinnitub hästi ainult täiesti puhtale metallipinnale. Tsinkkloriid sulab kergesti ja sulanud olekus lahustab metallide oksüüde.

Tsinkkloriidi lahust saadakse tsingi lahustumisel soolhappes. Tekkinud $ZnCl_2$ lahusega (jootevedelikuga) kaetakse joodetavate esemete pinnad. Nende puudutamisel tõlvikuga aurustub esmalt vesi, siis sulab tsinkkloriid ja lahustab metallide oksüüdid. Sulanud $ZnCl_2$ kihi all ühineb joode hästi joodetavate esemete pindadega.

§ 9. Kadmium ja elavhõbe. Kadmium on valge metall, mis õhu käes ei oksüdeeru. Kasutatakse raua katmiseks korrosioonikaitse eesmärgil ja mõnede sulamite koosteosana. Oma keemiliste omaduste poolest on kadmium lähedane tsingile.

Elavhõbe on harilikes tingimustes ainuke vedel metall (sulamistemperatuur —39° C, keemistemperatuur 357° C). Elavhõbe aurustub nõrgalt harilikul temperatuuril. Elavhõbeda aurud kui ka kõik tema ühendid on väga mürgised.

Harilikes tingimustes ei oksüdeeru elavhõbe õhu käes. Soojendamisel kuni 300°-ni C läheb ta üle punaseks elavhõbe(II)oksüüdiks (HgO). Kõrgema temperatuurini kuumutamisel laguneb punane elavhõbeoksüüd elavhõbedaks ja hapnikuks.

Elavhõbedat leidub looduses vähesel määral ehedalt (tilkadena mõnedes kivimites) ja kinnaveri (HgS) näol; kinnaver on ere-

punase värvusega mineraal. Elavhõbedat saadakse kinnaveri kuumutamisel. Sel puhul oksüdeerub väävel ja elavhõbe eraldub auruna:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 + 60\ kcal$$

Elavhõbeda aurud juhitakse kogujasse, kus nad jahutatakse.

Kinnaveri kasutatakse punase värvina.

Elavhõbe on suure tähtsusega nii teaduses kui ka tehnikas. Teda kasutatakse mitmesuguste füüsika-aparaatide valmistamisel (termomeetrid, baromeetrid jne.), kulla saamisel maakidest (amalgaamimisel), paukelavhõbeda (lõhkeaine) valmistamisel, katalüsaatorina mitmetes tööstusharudes jne.

Elavhõbe on oma ühendites ühe- ja kahevalentne. Hapnikuga annab elavhõbe(II)oksüüdi (HgO) (punase värvusega) ja elavhõbe(I)oksüüdi (Hg_2O) (musta värvusega).

Elavhõbeoksüüdidele vastavaid hüdroksüüde pole saadud. Leeliste toimel elavhõbeda sooladesse tekivad elavhõbeoksüüdid, näiteks:

$$2HgNO_3 + 2NaOH = Hg_2O + H_2O + 2NaNO_3$$

$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO + H_2O + 2NaCl$$

Elavhõbeda sooladest on tähtsamad kalomel ja sublimaat. K a l o m e l ehk elavhõbe(I)kloriid on vees raskesti lahustuv valge pulber. Tarvitatakse väikestes annustes lahtistina. S u b l i m a a t ehk elavhõbe(II)kloriid ($HgCl_2$) on vees lahustuv kristalne pulber. Tugev mürk. Lahjendatud lahusena (1 : 1000) kasutatakse desinfitseeriva vahendina ja võitluses mõnede põllumajanduslikkude kahjuritega.

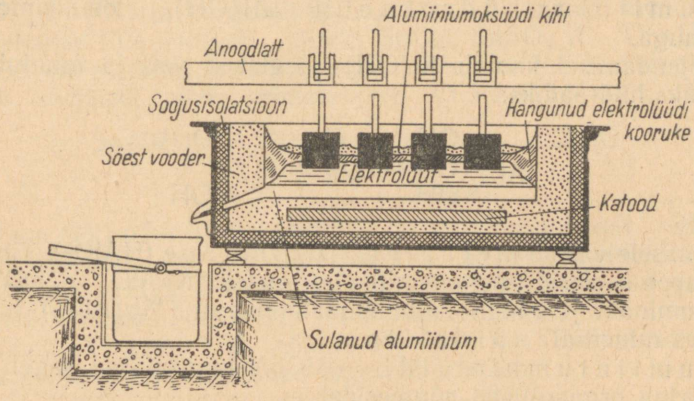
III—VII rühma metallid.

§ 10. Alumiinium ja tema ühendid. Alumiinium on looduses levinumaid elemente. Ta moodustab 7,45% maakera koore kaalust. Kuulub mitmesuguste mineraalide, näiteks savi, põldpao, vilgukivi jt. koostisse.

Tähtsamad alumiiniumimaagid on k r ü o l i i t ($AlF_3 \cdot 3NaF$) ja b o k s i i t ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Kaasajal arendatakse alumiiniumi saamist n e f e l i i n i d e s t, millede rikkalikud leiukohad asetsevad Hibiini tundras (nefeliinid on leelismetallide alumosilikaadid: $K_2Al_2Si_2O_8 = K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ja $Na_2Al_2Si_2O_8 = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Alumiiniumi saadakse sulanud alumiiniumoksüüdi elektrolüüsi teel.

Söeplaatidega vooderdatud suur kast (elektrolüüsija, joon. 115) on elektrolüüsil katoodiks. Anoodiks on süsielektroodid, mis asetatakse pealt elektrolüüsijasse. Elektrolüüsitav alumiiniumoksüüd lahustub sulatatud krüoliidis. Segu sulatatakse elektri toimel. Krüoliidis sulanud alumiiniumoksüüd allutatakse elektrolüüsile. Sulanud alumiinium koguneb katoodil, sest et see $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-katioone ligi tõmbab. Anoodil eraldub hapnik. Sula alumiinium eemaldatakse perioodiliselt elektrolüüsijast ja aeg-ajalt lisatakse uusi koguseid alumiiniumoksüüdi juurde.

Puhas alumiinium on hõbevalge kerge metall. Tema erikaal on 2,7. Sulamistäpp 658° C. Laseb end kergesti traadiks venitada ja õhukesteks lehtedeks valtsida (alumiiniumpaber).



Joon. 115. Metallilise alumiiniumi saamine.

Õhus kattub alumiinium kiiresti õhukese tiheda oksüüdikihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest. Alumiiniumi kasutatakse väga laialdaselt (peamiselt sulamitena) tema kerguse ja korrosioonikindluse tõttu. Temast valmistatakse nõusid, majatarbeid jne. Sulam duralumiin leiab laialdast kasutamist lennuki- ja autotööstuses.

NSV Liidul on võimas alumiiniumitööstus, mis täielikult rahuldab kogu maa vajadusi.

Alumiinium reageerib lahjendatud sool- ja väävelhappega, eriti soojendamisel. Külm lämmastikhape passiveerib metalli. Alumiinium lahustub leelistes, andes aluminaate, näiteks:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = \underset{\text{naatrium-metaaluminaat}}{2NaAlO_2} + 3H_2$$

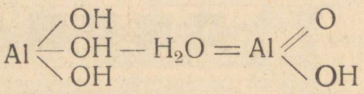
Alumiiniumi ja tema hüdroksüüdide reaktsioonid hapete ja leelistega iseloomustavad seda elementi kui amfoteerset.

Alumiinium kuulub perioodilise süsteemi kolmandasse rühma. Ühendites on ta positiivselt kolmevalentne. Moodustab ainult ühe oksüüdi — Al_2O_3. Alumiiniumi ühenditest on kõige tähtsamad:

Alumiiniumoksüüd (Al_2O_3, savimuld). Esineb looduses mineraal korundina. Korund läheneb kõvaduselt teemandile. Vääriskivid rubiin ja safiir koosnevad samuti alumiiniumoksüüdist; nende värvus on tingitud väikestest (kroomi-, raua- jt.) lisanditest. Smirgel on alumiiniumoksüüd raudoksüüdi-lisandiga.

Alumiiniumhüdroksüüd [$Al(OH)_3$] on amfoteerse iseloomuga.

Soojendamisel kaotab $Al(OH)_3$ aeglaselt vett ja muutub veevabamaks hüdraadiks:



Viimasele vastab metaalumiiniumhape ($HAlO_2$). Tuntakse selle happe soolasid (metaaluminaate), näiteks $NaAlO_2$ — naatriummetaaluminaat jt. Magneesiummetaaluminaati [$Mg(AlO_2)_2$] leidub looduses mineraal spinellina.

Alumiiniumkloriidi ($AlCl_3$) kasutatakse sageli katalüsaatorina orgaanilistel sünteesidel.

Kaalium-alumiiniummaarjas on kaaliumsulfaadi ja alumiiniumsulfaadi kaksiksool — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. See on tehniliselt tähtsaim alumiiniumisool. Kasutatakse parkimis- ja värvimistööstuses.

Ultramariin on sinine värv. Kasutatakse koduses majapidamises pesusinena. Saadakse kaoliini, sooda ja väävli segu kuumutamisel. Tema ligikaudset koostist avaldab valem $Na_4Al_3Si_3S_2O_{12}$.

§ 11. Tina ja seatina. Tina ja seatina kuuluvad elementide neljandasse rühma. Selle rühma esimesed liikmed — süsinik ja räni — on metalloidid. Tina ja seatina on amfoteersed metallid.

Tina leidub looduses ainult ühenditena, milledest kõige tähtsam on tinakivi ehk kassiteriit, SnO_2. Puhtal kujul on tina pehme, kergesti sulav metall. Sulanud tina hangub, moodustades jämedaid kristalle, mis murdekohas on selgesti nähtavad. Tinapulgakeste painutamisel kuuldub iseloomustavat raginat, mida põhjustavad murduvad ja üksteise vastu hõõrduvad kristallid. Peale tavalise valge tina tuntakse veel kahte tina allotroopset modifikat-

siooni. Üks neist tekib madalal temperatuuril halli pulbri näol (hall tina). Üle 160° soojendamisel tekib rombiline tina.

Valge tina on kergesti valtsitav õhukesteks lehtedeks, mida nimetatakse tinapaberiks ehk stannioliks. Valge tina õhu käes ei oksüdeeru. Seetõttu kasutatakse teda teiste metallide katmiseks (tinutamine). Valge plekk on õhukese tinakorraga kaetud terasplekk. Tina kuulub paljude sulamite koostisse.

Tina annab kaks oksüüdi — tina(II)oksüüdi — SnO ja tina(IV)-oksüüdi — SnO_2. Tina(II)oksüüd ja tina(II)hüdroksüüd [$Sn(OH)_2$] reageerivad hapetega kui alused, moodustades kahevalentse tina soolasid, näiteks $SnCl_2$, $SnSO_4$ jt. Tina(II)hüdroksüüd on amfoteerse iseloomuga. Reageerides leelistega moodustab soolasid, mida nimetatakse stannititeks, näiteks:

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{naatrium-stannit}}{Na_2SnO_2} + 2H_2O$$

Tina(IV)oksüüd (SnO_2) on oma keemiliselt iseloomult rohkem anhüdriid kui aluseline oksüüd. Sellele oksüüdile vastab tinahape (H_2SnO_3), mille soolasid nimetatakse stannaatideks, näiteks Na_2SnO_3 — naatriumstannaat.

Tina(IV)kloriid ehk tinatetrakloriid ($SnCl_4$) on värvuseta vedelik, mis niiskes õhus tugevasti suitseb:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$

Kasutatakse sõjaasjanduses kunstliku suitsu (udu) tekitajana.

Tina(IV)sulfiidi (SnS_2, maalrikuld) kasutatakse puit-, kips- ja teiste esemete kuldamiseks.

Seatina leidub looduses ainult ühendite näol, milledest kõige tähtsamad on seatinaläik (PbS, galeniit) ja valge seatinamaak ($PbCO_3$, tserussiit).

Seatina on puhtal kujul väga pehme (noaga lõigatav) sinakasvalge metall. Sulab temperatuuril 327° C. Erikaal 11,34. Õhu käes kattub kiiresti tuhmi oksüüdikorraga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest.

Seatina kasutatakse seatinakambrite (väävelhappe tootmiseks kambermenetlusel), mitmesuguse keemiaaparatuuri, akuplaatide ja haavlite valmistamisel, kaablite katmisel jne. Kuulub paljude tähtsate sulamite (babiidi, jootetina, trükitähtede metalli jt.) koostisse.

Oma ühendites on seatina peamiselt positiivselt kahevalentne, kuid võib esineda ka neljavalentsena. Tähtsamad seatinaühendid:

Seatina(II)oksüüd ehk seatinasilu (PbO) on kol-

lane pulber, mida kasutatakse akude, eriklaasisortide ja menniku valmistamisel, maalrivärvina jne. Seatina(IV)oksüüd (PbO_2) on pruun pulber, mida kasutatakse tikutööstuses (peade valmistamisel) ja kummitoodete tööstuses. PbO_2 on amfoteerne oksüüd ülekaalus olevate happeliste omadustega. Temale vastavad ortoseatinahape (H_4PbO_4) ja metaseatinahape (H_2PbO_3) (neid happeid pole vabal kujul saadud; tuntakse ainult nende soolasid). Mennikut (Pb_3O_4) kasutatakse punase värvina. Koostiselt võib mennikut vaadelda kui ortoseatinahappe seatinasoola: Pb_2PbO_4. Aluselist seatina(II)karbonaati [$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$] kasutatakse valge värvina (seatinavalge). Seatinasooladest kasutatakse laboratooriumides sageli seatinaatsetaati [$Pb(C_2H_3O_2)_2$] ja seatinanitraati [$Pb(NO_3)_2$].

Kõik seatinaühendid on mürgised.

§ 12. Seatinaaku töötamise elektrokeemilised alused. Seatinaaku töö põhineb seatina redoks-protsessidel. Aku sarnaneb galvaanilise elemendiga, kuid ta on valmistatud sellistest ainetest, mis võimaldavad saavutada protsessi maksimaalset pöörduvust, s. o. võimaldust akut mitmekordselt laadida ja tühjendada ilma, et oleks tarvis igakord lisandada tema tööst osavõtvaid aineid.

Seatinaaku koosneb kahest võrekujulisest seatinaplaadist või ribilise välispinnaga seatinaraamidest. Plaatide avad on täidetud seatina(II)oksüüdi (PbO) tainaga vees ja asetatud 20%-lisse väävelhappesse (elektrolüüti). Seatina(II)oksüüdi reageerimisel väävelhappega tekib plaadi pinnal seatina(II)sulfaat:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O \qquad (1)$$

1. Aku laadimine. Aku laadimiseks ühendatakse üks plaatidest alalisvooluallika plusspoolklemmiga, teine aga miinusklemmiga (joon. 116, II).

Vooluallika miinusklemmiga ühendatud seatinaplaat laadub negatiivselt ja tõmbab ligi väävelhappe vesiniku-ioone ($2H^+$). Samal ajal redutseerub positiivselt kahevalente seatina Pb^{++} vooluallika elektronide arvel kuni metallilise seatinani, kuna ioonid $2H^+$ (H_2SO_4-st) moodustavad SO_4''-ioonidega ($PbSO_4$-st) väävelhappe:

$$PbSO_4 + 2H^+ \xrightarrow{2e} Pb + H_2SO_4 \qquad (2)$$

ehk

$$Pb^{++} \xrightarrow{2e} Pb \qquad (2a)$$

seatina redutseerumine katoodil

Seatina saadakse sel puhul käsnataolise massina.

Vooluallika plusspoolklemmiga ühendatud seatinaplaat laadub positiivselt ja tõmbab ligi väävelhappe SO_4''-anioone. Samal ajal kaotab positiivselt kahevalentne seatina ioon Pb^{++} vooluallika energia toimel kaks elektroni, muutudes sealjuures P^{++++}-iooniks, mis kuulub tekkiva soola $Pb(SO_4)_2$ koostisse:

$$PbSO_4 + SO_4'' \xrightarrow{2e} Pb(SO_4)_2 \qquad (3)$$

ehk

$$\begin{array}{c} 2e \\ \uparrow \\ Pb^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \\ \text{seatina oksüdeerumine} \\ \text{anoodil} \end{array} \qquad (3a)$$

$Pb(SO_4)_2$ hüdrolüüsi tulemusena tekib seatina(IV)oksüüd (PbO_2):

$$Pb(SO_4)_2 + 4H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4$$
$$Pb(OH)_4 \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2O$$

Summaarselt: $$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4 \qquad (4)$$

Võrrandite (2), (3) ja (4) liitmisel saadakse üldvõrrand:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4\ ^1 \qquad (5)$$

Peale küllaldast elektrivoolu läbijuhtimist täitub üks plaatidest käsnataolise seatinaga, teine poorse PbO_2 kihiga. Laadimise lõpul algab vee elektrolüüs: katoodil eraldub gaasiline vesinik, anoodil — hapnik. Aku vedelik hakkab nagu keema, mis on aku laadumise lõpu välistunnuseks.

2. Aku tühjendamine. Laetud akule iseloomustav süsteem $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}/Pb$ on ebapüsiv. Tema üleminekuga tasakaalustatud süsteemi käib kaasas elektronide ümberpaigutus, s. o. elektrivoolu tekkimine. Vaatleme sel puhul kulgevaid protsesse.

1) Käsnataoline seatina dissotsieerub katiooniks ja elektronideks:

$$Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2e \qquad (6)$$

$Pb^{\cdot\cdot}$-katioonid lähevad osaliselt lahusesse, kuna plaadile jäänud laevad teda elektronide vajaku tõttu negatiivselt (aku katood). Lahusesse läinud $Pb^{\cdot\cdot}$-ioonid seonduvad väävelhappe SO_4''-ioonidega [2]:

$$\begin{array}{c} Pb + SO_4'' = PbSO_4 \\ \downarrow \\ 2e \\ \text{seatina oksüdeerumine} \\ \text{aku katoodil} \end{array} \qquad (7)$$

2) Aku anoodil püüavad PbO_2-s olevad $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-ioonid liita puuduvaid elektrone. Sel puhul redutseerub $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ kuni $Pb^{\cdot\cdot}$-ni:

$$\begin{array}{c} Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot} \\ \uparrow \\ 2e \\ \text{seatina redutseerimine} \\ \text{anoodil} \end{array} \qquad (8)$$

ja tekib samuti seatina(II)sulfaat:

$$PbO_2 + 2H^{\cdot} + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O\ ^3 \qquad (9)$$

Reaktsioonide (7) ja (9) liitmine annab võrrandi (5), kuid kirjutatuna vastupidises järjekorras. Seega võib aku laadumise ja tühjenemise protsessi avaldada üldvalemiga:

---

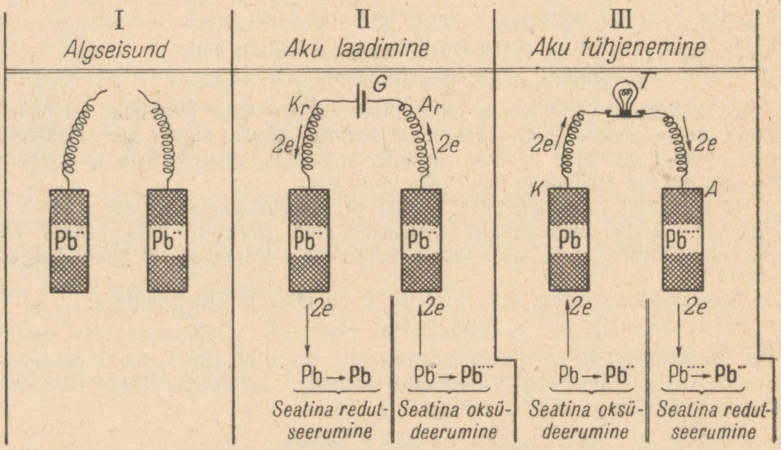
[1] Aku laadimisel tõuseb väävelhappe kontsentratsioon.

[2] Käsnataolise seatina struktuur soodustab seda protsessi, sest ta omab suurt elektrolüüdiga kokkupuutumise pinda.

[3] Aku tühjendamisel väheneb väävelhappe kontsentratsioon (väävelhape seondub seatina ioonidega).

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadumine}}{\rightleftarrows}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \qquad (10)$$

Aku laadumisel ja tühjenemisel toimuvad elektronprotsessid on skemaatiliselt kujutatud joonisel 116. Joonisel on näha, et laadumisel paigutuvad elektronid nagu sunniviisil (välise vooluallika energia arvel) anoodilt katoodile, kusjuures akusse koguneb energiat. Aku töötamisel (s. o. tema tühjenemisel) eraldub see energia akus toimuvate elektrokeemiliste protsesside arvel ja on seotud elektronide ümberpaigutusega vastupidises suunas (katoodilt anoodile).



Joon. 116. Aku elektronprotsesside skeem: *G* — vooluallikas, *Kr* ja *Ar* — vooluallika katood ja anood; *K* ja *A* — aku katood ja anood; *T* — voolu tarvitaja.

Laetud aku pinge püsib üsna kaua 2 voldil. Aku pinge ei tohi langeda alla 1,85 voldi, sest vastasel korral aku rikneb. Samuti rikneb kauemat aega voolutühjalt seisev aku.

Seatinaakusid kasutatakse väga laialdaselt (autod, tankid, traktorid jne.). Akud on sukeldunud allveelaeva ainukeseks liikumise energiaallikaks. Seatinaakude puuduseks on nende suhteliselt suur kaal. Seepärast kasutatakse võimalust mööda kergemaid raud-nikkelakusid.

§ 13. Titaan. Titaan (Ti) on neljanda rühma metall. Tema aatomi struktuur erineb sama rühma metalloidsete elementide (C ja Si) aatomite struktuurist, mis selgub tabelist:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomi elektronide arv	Elektronide arv kihtides			
				K	*L*	*M*	*N*
Süsinik (C) . .	12,01	6	6	2	4		
Räni (Si) . . .	28,06	14	14	2	8	4	
Titaan (Ti) . .	47,90	22	22	2	8	10	2

Titaani aatomi väliskihis on kaks elektroni, millest ongi tingitud titaani metalliline iseloom. Kuid titaani kõrgeim valents on +4. Järelikult kaotab titaani aatom iooniks muutumisel neli elektroni (kaks väliskihist ja kaks väljastpoolt teisest kihist). Seega võtab titaanil keemilistest reaktsioonidest osa tema aatomi kaks välist elektronkihti, mida ei esine ei süsiniku ega räni puhul.

Samasugune kahe välise elektronkihi struktuur on ka teistel titaaniga sarnastel elementidel (tsirkooniumil, hafniumil, tooriumil). Need elemendid on paigutatud neljanda rühma allrühma (titaani allrühma): Ti, Zr, Hf ja Th.

Füüsiliste omaduste poolest on titaan tüüpiline terase välimusega metall. Tema sulamistemperatuur on 1795° C. Titaani kasutatakse peamiselt terase metallurgias. Juba 0,1% titaani lisandamine tõstab tugevasti terase kvaliteeti. Tehnikas ei kasutata selleks otstarbeks puhast titaani, vaid tema sulamit rauaga (ferrotitaani).

Titaankarbiid (TiC) on väga kõva ja raskesti sulav (sulamistemperatuur 3140° C)[1]. Kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Titaandioksüüd (TiO_2) on peamiselt aluseliste omadustega amfoteerne oksüüd. Titaanhüdroksüüd lahustub hapetes, kuid leelistes ei lahustu peaaegu üldse. Titaandioksüüdi kasutatakse valge värvina (titaanvalge). Terase metallurgias kasutatakse ka metalli tsirkooniumi (Zr) (tema sulam rauaga on ferrotsirkoon).

§ 14. Vanaadium. Tantaal. Vanaadium (V) ja tantaal (Ta) on viienda rühma metallid. Nagu eelmise rühma metallilised elemendid, erinevad ka vanaadium ja tantaal pearühma elementidest kahe välise elektronkihi erilaadse struktuuriga, mis selgub näiteks sama perioodi kuuluvate vanaadiumi ja arseeni kõrvutamisel:

vanaadiumi (V) aatomi struktuur: 23 | 2 8 11 2
arseeni (As) aatomi struktuur: 33 | 2 8 18 5

Omades väliskihis 2 elektroni erinevad vanaadium ja tantaal pearühma elementidest (N, P, As jt.) ülekaalus olevate metalliliste omadustega; vesinikuga nad ei ole suutelised ühinema. Vanaadiumi ja tantaali kõrgeim positiivne valents on +5. Selle poolest sarnanevad viienda rühma mõlemate allrühmade elemendid. Positiivsete viievalentsete vanaadiumi ja tantaali ioonide moodustumine kahe elektroni olemasolul aatomi välises elektronkihis näitab, et keemilistest reaktsioonidest võtab osa ka väljastpoolt teine elektronkiht, mis sel puhul annab ära kolm elektroni.

Vanaadium on puhtal kujul väga kõva, suhteliselt kerge (erikaal 5,7) ja raskesti sulav metall (sulamistemperatuur 1715° C). Atmosfäärsetes tingimustes on ta vastupidav oksüdeerumisele. Vanaadiumi kasutatakse peamiselt terase metallurgias tavaliselt rauasulamina (ferrovanaadium sisaldab 35—50% ja rohkem vanaadiumi). Väikeste vanaadiumihulkade (0,2%) lisandamine terasele tõstab selle elastsust, vastupidavust kulumisele ning löögile. Seepärast kasutatakse vanaadiumterast mootorite (auto- ja lennukimootorite), telgede, vedrude jne. valmistamisel.

Vanaadiumkarbiid (V_4C_3) on väga kõva ja raskesti sulav (sulamistemperatuur 2800° C) aine. Kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Vanaadiumi ühendeid kasutatakse kummi-, klaasi- ja keraamikatööstuses. Vanaadium(V)oksüüdi (V_2O_5) ja teisi ühendeid kasutatakse katalüsaatorina peamiselt oksüdeerumisprotsesside puhul, näiteks väävelhappe tootmisel kontaktmenetlusel.

---

[1] Tsirkooniumkarbiid ja hafniumkarbiid on veel raskemini sulavad: ZrC sulamistemperatuur on 3530° C ja HfC-l 3890° C.

Vanaadium etendab seni veel selgitamata osa füsioloogilistes protsessides (vanaadiumiühendite väikeste annuste lisandamine toidule põhjustab härgade ja sigade ebatavalist rasvumist). Suuremates annustes on vanaadiumiühendid mürgised.

Tantaal on puhtal kujul hallikasvalge, tugev ja raskesti sulav (sulamistemperatuur 3000° C) metall. Erikaal 16,6. Tantaal on erakordselt püsiv tugevate keemiliste reaktiivide toimele [1]. Seetõttu on tantaal eriti kõlvuline tööstuslikkude keemiliste aparatuuride vastutusrikaste detailide valmistamiseks.

Tantaalkarbiid (TaC) on väga kõva ja raskesti sulav (sulamistemperatuur 3880° C) aine. Kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

§ 15. VI rühma metallid. Perioodilise süsteemi kuuendas rühmas moodustavad metallid allrühma, millesse kuuluvad kroom, molübdeen, volfram ja uraan (kroomi allrühm). Mendelejevi elementide tabelis asetsevad need metallid suurte perioodide paarisridades.

Toome andmed kroomi allrühma metallide aatomite struktuuri kohta.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomi elektronide üldarv	Elektronide arv kihtides						
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
Kroom (Cr) . .	52,01	24	24	2	8	12	2			
Molübdeen (Mo)	95,95	42	42	2	8	18	12	2		
Volfram (W) .	183,92	74	74	2	8	18	32	12	2	
Uraan (U) . . .	238,07	92	92	2	8	18	32	18	12	2

Ainult kahe elektroni olemasolu aatomi välises kihis tingib kroomi allrühma elementide metallilise iseloomu. Välise kihi väike elektronide arv on takistuseks täiendavate elektronide juurdevõtmisele. Seetõttu ei moodusta kroomi allrühm negatiivse valentsiga ioone ega anna vesinikühendeid. Selles seisabki kroomi allrühma elementide peaerinevus kuuenda rühma pearühma, s. o. hapniku allrühma elementidest, kuhu kuuluvad hapnik, väävel, seleen ja telluur.

Kroomi allrühma elementide suurim positiivne valents on +6. Selles ühtivad kõik kuuenda rühma elemendid. Hapniku allrühma elemendid (peale hapniku enda) annavad piirilisel oksüdeerumisel ära 6 elektroni, mis moodustavad välise elektronkihi. Lähim sisemine kiht (vt. tabelit lk. 284) on püsiv ega võta osa keemilistest reaktsioonidest. Kroomi allrühma elementide aatomid annavad kuuevalentsete positiivsete ioonide moodustumisel peale väliskihi

[1] Toatemperatuuril ei toimi tantaalisse ei HCl, H_2SO_4, tugevad leelised, kuningvesi ega fluorvesinikhape.

kahe elektroni ära veel 4 elektroni lähimast sisemisest 12-elektronilisest kihist. Seega võtab kroomi allrühma elementidel keemilisest reaktsioonist osa aatomi kaks välist elektronkihti, kuna hapniku allrühma elementidel võtab reaktsioonist osa ainult üks — äärmine väline kiht.

Kuuenda rühma metallidest on kõige tähtsam kroom.

§ 16. Kroom. Kroomi leidub looduses kroomrauamaagina [$Fe(CrO_2)_2$ ehk $FeO \cdot Cr_2O_3$].

Maagi Cr_2O_3-sisaldus kõigub 12—55% piirides. NSV Liidus asetsevad kroomimaagi leiukohad peamiselt Uuralis ja Kasahhi NSV-s. Kroomimaagi tootmises omab NSV Liit maailmas esikohta.

Kroomrauamaagi redutseerimisel elektriahjus või kõrgahjus kulgeb reaktsioon

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

Tekib raua ja kroomi sulam (ferrokroom), mis sisaldab 50—70% kroomi. Ferrokroomi kasutatakse kroomteraste valmistamisel.

Puhast metallilist kroomi võib saada kroomoksüüdist aluminotermilisel menetlusel (Goldschmidt'i reaktsioon):

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 109 \text{ kcal}$$

Kroom on valge, ereda metalse läikega, raskesti sulav (sulamistemperatuur 1890° C) väga kõva (kõvaduselt läheneb teemandile) ja korrosioonikindel metall. (Kroom ei oksüdeeru ei õhuhapniku ega niiskuse toimel.)

Tähtsamaks kroomi tarvitajaks on metallurgiatööstus, kus teda kasutatakse kõrgekvaliteediliste teraste valmistamisel. Raua ja kroomi sulamite suur mehaaniline vastupidavus ja tunduv korrosioonikindlus köitsid juba ammu praktikute tähelepanu. Kroom on eranditult kõikide rooste- ja soojusekindlate teraste lisand. Mõne protsendi Cr, Mo ja W lisandamine tõstab terase kõvadust. Selliseid teraseid kasutatakse tööriistade, püssi- ja suurtükitorude, soomusplaatide, vedrude, mõnesuguste masinadetailide jne. valmistamiseks. Teras, mis sisaldab vähemalt 12% kroomi, on suure korrosioonikindlusega (roostevaba teras). Teda kasutatakse keemiatehaste aparatuuri ja samuti koduse majapidamise riistade (nugade, kahvlite jne.) valmistamiseks. Sulam, mis koosneb 35% Fe-st, 60% Cr-st ja 5% Mo-st, on suure happekindlusega ja temast valmistatakse reservuaare ning aparaate hapete tootmiseks.

Kroomi kasutatakse veel metallide (terase, vase, alumiiniumi jt.) katmiseks, et kaitsta neid korrosiooni eest (kroomimine). Elektrolüüsil saadakse kaitstaval metallil hästi siduv ja läikiv kroo-

mikiht. Kroomi kõvaduse ja korrosioonikindluse tõttu kroomitud esemete pind niipea ei tuhmu ega kattu kriimustustega. Kroomitakse tööriistu, hõõrduvaid masinaosi, mõõteriistu jne. Tänu reale paremustele levib kroomimine üha rohkem ja tõrjub (näiteks autotööstuses) kõrvale esemete nikeldamise.

Soolhape ja lahjendatud väävelhape reageerivad kroomiga aeglaselt, kusjuures eraldub vesinik ja tekivad sinise värvusega kahevalentsed kroomisoolad, mis õhuhapniku toimel kergesti oksüdeeruvad. Lahjendatud lämmastikhape oksüdeerib kroomi, kuna kange teda passiveerib. Hapnikuga reageerib kroom ainult punase hõõguse temperatuuril. Küllaldasel kuumendamisel reageerib kroom halogeenidega ja selliste metalloididega nagu S, N, C, Si ja B. Kroomi süsinikühend — kroomkarbiid (Cr_3C_2) — on väga kõva ja raskesti sulav aine. Kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Kroom annab kolm oksüüdi: CrO — kroom(II)oksüüd (aluseline oksüüd), Cr_2O_3 — kroom(III)oksüüd (amfoteerne oksüüd) ja CrO_3 — kroom(VI)oksüüd ehk kroomhappe anhüdriid (happeline oksüüd).

Kroom(III)oksüüd (Cr_2O_3) on roheline raskesti sulav aine (sulamistemperatuur 2275° C rõhu all). Kasutatakse rohelise värvina (kroomroheline). Sulatamisel ühes silikaatidega värvib ta viimased roheliseks. Kasutatakse klaasi ja portselani värvimisel.

Kroom(III)hüdroksüüd [$Cr(OH)_3$] on amfoteerse iseloomuga. Lahustub hapetes ja leelistes kolmevalentse kroomi ühendeid moodustades.

Leeliste toimel kroom(III)hüdroksüüdisse saadakse smaragdrohelisi kromitite [kroomishappe ($HCrO_2$) soolade] lahuseid, näiteks:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = \underset{\text{naatrium-kromit}}{NaCrO_2} + 2H_2O$$

Kroomishapet võib vaadelda kui kroom(III)hüdroksüüdi, millest osa vett on eraldunud:

$$Cr(OH)_3 = H_3CrO_3 - H_2O = HCrO_2$$

Looduslik kroomimaak — kroomrauamaak — ongi kroomishappe sool, $Fe(CrO_2)_2$ — raud(II)kromit.

Kroom(III)hüdroksüüd [$Cr(OH)_3$] annab hapetega reageerides kolmevalentseid kroomisoolasid, näiteks:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

Kõige rohkem levinud kolmevalentne kroomisool on kroommaarjas, sinivioletne kristalne kaksissool koostisega $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Kasutatakse värvimis- ja tekstiiltööstuses ning nahatööstuses kroomnaha valmistamisel.

Kroomhappe anhüdriid (CrO_3) on tumekirsspunase värvusega kristalne aine. Kroom on temas kuuevalentne. Kroomhappe anhüdriid imab energiliselt õhuniiskust ja selles kergesti lahustudes moodustab nõrga kroomhappe:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

Kroomhappe anhüdriid on tugev oksüdeerija. Näiteks kui tilgutada kuivale kroomhappe anhüdriidile piiritust, siis energilise oksüdeerumise tõttu süttib viimane kohe põlema. Kroomhappe anhüdriid redutseerub sel puhul kroom(III)oksüüdiks, eraldades kolm aatomit atomaarset hapnikku:

$$2\overset{+6}{Cr}O_3 = \overset{+3}{Cr}_2O_3 + 3O$$

mis oksüdeerivad piirituse.

Kroomhappe anhüdriidile vastab kaks hapet: kroomhape (H_2CrO_4) ja dikroomhape ($H_2Cr_2O_7$):

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$
$$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$$

Mõlemad happed on tuntud ainult vesilahustes. Kroomhapped lagunevad kuivaks aurutamisel veeks ja kroomhappe anhüdriidiks.

Tuntakse mõlemate hapete soolasid. Kroomhappe soolasid nimetatakse kromaatideks, näiteks Na_2CrO_4 — naatriumkromaat, kuna dikroomhappe soolasid nimetatakse dikromaatideks (ka bikromaatideks), näiteks $Na_2Cr_2O_7$ — naatriumdikromaat. Keskkonna reaktsiooni muutudes lähevad kromaadid kergesti üle dikromaatideks ja vastupidi. Dikromaadid on püsivamad happelises keskkonnas, näiteks:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

kuid leeliste toimel muutuvad taas kromaatideks, näiteks:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

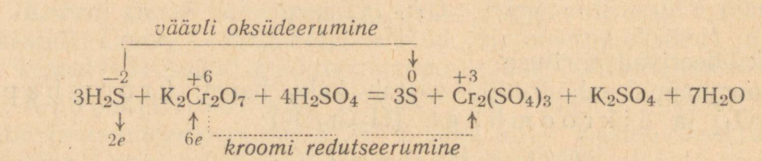
Kromaadid on tavaliselt kollase värvusega soolad, kuna dikromaadid on mitmesuguse intensiivsusega oranži värvusega. Seetõttu kasutatakse neid värvidena. Näiteks seatina(II)kromaati ($PbCrO_4$) (vees lahustumatu), nn. kroomkollast, kasutatakse kollase õlivärvina.

Väga tähtsad kroomiühendid on kaaliumdikromaat ($K_2Cr_2O_7$) ja naatriumdikromaat ($Na_2Cr_2O_7$). Mõlemad on punakasoranži värvusega, vees lahustuvad kristallid. Need soolad on mürgised. Kasutatakse sitsitrükkimisel ja kangaste värvimisel, tuletiku- ja nahatööstuses jne. Laboratooriumides kasutatakse neid tugevate oksüdeerijatena.

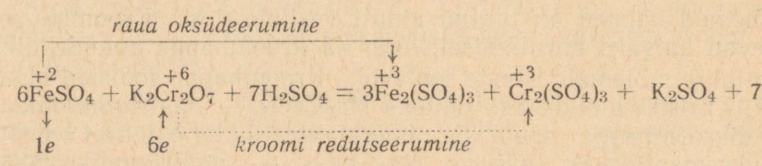
Dikromaatidega oksüdeerimine toimub happelises keskkonnas. Oksüdeerijateks on Cr_2O_7''-anioonis olevad positiivselt kuueva'entse kroomi ioonid. Redoksprotsessis muutuvad nad positiivselt kolmevalentseteks kroomi Cr'''-katioonideks. Kui näiteks happeks võtta, nagu tavaliselt, väävelhape, siis kaaliumdikromaat [$K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7$] muutub kroom(III)sulfaadiks [$\overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3$]. Oksüdeerumisega (redutseerija liial) kaasneb lahuse värvuse järsk muutumine, sest kaaliumdikromaadi lahus on oranži värvusega, kuna kolmevalentsete kroomisoolade lahused on roheka või rohekasvioletse värvusega.

Toome kaks näidet kaaliumdikromaadiga oksüdeerimisest happelises keskkonnas:

1. Väävelvesiniku väävli oksüdeerumine:



2. Kahevalentse raua oksüdeerimine kolmevalentseks:



Laboratooriumides kasutatakse tugeva oksüdeerijana tihti nn. „kroomsegu", mis koosneb külmalt küllastatud kaaliumdikromaadi lahuse ja kontsentreeritud väävelhappe võrdsete ruumalade segust.

Mõjuvaks aineks on kroomhappe anhüdriid, mis osaliselt eraldub segust punakate kristallidena ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2Cr_2O_7$; $H_2Cr_2O_7 \rightarrow 2CrO_3 + H_2O$). „Kroomsegu" kasutatakse laboratooriumides erilist puhtust nõudvate klaasnõude ja riistade pesemiseks (pipetid, büretid, mõõtkolvid jne.).

§ 17. Molübdeen ja volfram. Molübdeen ja volfram on suure tähtsusega terase metallurgias.

Molübdeen (Mo) on puhtal kujul hõbevalge metall. Erikaal 10,2. Sulamistemperatuur 2600° C. Harilikul temperatuuril ei muutu õhu käes, oksüdeerub

ainult punasest hõõgusest kõrgemal temperatuuril. Ei lahustu ei soolhappes ega lahjendatud väävelhappes, kuid reageerib lämmastikhappega ja soojendatud kontsentreeritud väävelhappega.

Leidub looduses molübdeniidina (molübdeenläik, MoS_2), mis on musta värvusega mineraal. Molübdeniidi, raua ja koksi segu kuumutamisel elektriahjus saadakse ferromolübdeen, mida kasutatakse terase metallurgias molübdeeni lisandamiseks. Terase koostisele umbes 2% molübdeeni lisandamine annab sellele suure vastupidavuse kõrgete temperatuuride suhtes.

Molübdeenkarbiid (MoC) on raskesti sulav ja kõvaduselt teemandile lähenev aine. Kasutatakse kõvasulamite valmistamiseks.

Ammooniummolübdaat $[(NH_4)_2MoO_4]$ on sool, mida kasutatakse analüütilises keemias fosfaadi iooni PO_4''' kindlakstegemisel.

Volfram (W) on puhtal kujul terasesarnane valge metall. Omab suurt erikaalu (19,2). Volfram on kõrgeima sulamistemperatuuriga metall (3400° C). Oksüdeerub raskesti (ainult hõõguv-punases olekus). Väga vastupidav hapetele (ei lahustu HCl, H_2SO_4, HNO_3 ega kuningvee toimel). Lahustub vaid lämmastik- ja fluorvesinikhappe segus.

Elektriahjudes saadud raua ja volframi sulamit — ferrovolframit — kasutatakse tööriistaterase valmistamisel.

Tööriistateraste hulgas moodustavad kiirlõiketerased väga tuntud ja tähtsa eriliigi. Kiirlõiketerased lubavad suurt lõikekiirust töötamisel ning säilitavad oma lõikevõime ja kõvaduse isegi punases olekus (sellest ka nimetus „isekarastuv"). Kiirlõiketeras omab suurt tähtsust metallide tehnoloogias ja võimaldab mitmekordselt tõsta metallide töötlemise kiirust. Kasutatavamate kiirlõiketeraste koostis: 1) 18% W, 4% Cr, 1% V või 2) 14% W, 4% Cr ja 2% V (ülejäänu on raud). Mõned kiirlõiketerased sisaldavad ka 2—5% koobaltit, mõnikord ka molübdeeni.

Volframkarbiidid koostisega W_2C ja WC on peaaegu teemandi kõvadusega raskesti sulavad ained (volframkarbiid koostisega WC sulab temperatuuril 2870° C). Kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Tänu kõrgele sulamistemperatuurile kasutatakse volframit elektrilampide hõõgniitide valmistamiseks, mis võimaldab tunduvalt tõsta hõõgniidi temperatuuri. See omakorda tõstab lampide tõhutegurit. Väga peenikest volframtraati (läbimõõduga 15—80 μ) valmistatakse teemandist traadivenitite abil.

§ 18. Mangaani allrühm. Elementide seitsmendas rühmas moodustavad allrühma metallid mangaan (Mn), tehniitsium (Tc) ja reenium (Re) (mangaani allrühm). Seitsmenda rühma pearühma kuuluvad halogeenid fluor, kloor, broom ja jood.

Halogeenid on tüüpilised metalloidid. Mangaani allrühma elemendid on aga metallid. See järsk vahe on tingitud aatomite elektronkihtide erinevast struktuurist. Halogeenide aatomite väliskiht sisaldab 7 elektroni. Sellest on tingitud ka halogeenide metalloidne iseloom, sest täiendavate elektronide juurdevõtmisel on nad suutelised moodustama negatiivse valentsiga ioone, andma HR tüüpi vesinikühendeid, millede vesilahused on happeliste omadustega, jne. Mangaani allrühma elementide aatomitel on väliskihis 2 elektroni. Nad ei ole suutelised moodustama negatiivse valentsiga ioone ega andma vesinikühendeid. Et mangaani allrühma elementide suurim positiivne valents on seitse, moodustavad nad oksüüde üldvalemiga R_2O_7 (näiteks Mn_2O_7 — permangaanhappe anhüdriid).

Selles suhtes sarnanevad nad täiesti pearühma elementidega — halogeenidega, mis oma kõrgemates hapnikühendites on samuti positiivselt seitsmevalentsed (näiteks Cl_2O_7 — perkloorhappe anhüdriid). Halogeenid annavad sel puhul 7 elektroni ära, mis moodustavad v ä l i s k i h i, kuna mangaani allrühma elementide aatomid annavad ära väliskihi 2 elektroni ja veel 5 elektroni lähimast sisekihist. Näitena toome mangaanile vastavad elektronskeemid:

elektriliselt neutraalne mangaani aatom . . .	+25	2	8	13	2
mangaani positiivselt seitsmevalentne ioon . .	+25	2	8	8	

Seitsmenda rühma metallidest on suurima tähtsusega mangaan.

§ 19. Mangaan. Mangaani leidub looduses mineraal p ü r o l u s i i d i n a, mis oma koostiselt on mangaan(IV)oksüüd (MnO_2). Rikkamaid mangaanimaagi lademeid leidub NSV Liidus Taga-Kaukaasias (Tšiatur), Ukrainas (Nikopoli rajoon), Uuralis, Lääne-Siberis ja teistes kohtades. Kõrgeväärtuslikkude mangaanimaakide tagavarade suhtes omab NSV Liit maailmas esikohta.

Metallilist mangaani võib saada tema maagi redutseerimisel alumiiniumiga:

$$3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3 + 391 \text{ kcal}$$

Mangaan on kõva, habras metall; väliselt sarnaneb ta rauaga. Erikaal 7,3. Sulamistemperatuur 1254° C. Õhu käes kattub õhukese oksüüdikorraga, mis annab talle punaka värvuse. Lahjendatud sool- ja väävelhape reageerivad mangaaniga, eraldades vesinikku ja moodustades kahevalentse mangaani soolasid. Lämmastikhape ja soojendatud kontsentreeritud väävelhape oksüdeerivad mangaani; sel puhul eralduvad lämmastikoksüüdid või vastavalt SO_2.

Terase metallurgias ei kasutata metallilist mangaani, vaid tema sulamit rauaga — f e r r o m a n g a a n i. Ferromangaani saadakse pürolusiidi (MnO_2) ja rauamaagi redutseerimisel süsinikuga elektriahjus. Ferromangaan sisaldab 60—80% Mn. Kasutatakse ka nn. peegelmalmi, mida saadakse kõrgahjudes rauа- ja mangaanimaakide redutseerimisel koksiga. Peegelmalm sisaldab 15—20% Mn.

Mangaani lisandamine terasele annab viimasele erilise kõvaduse ja tugevuse ning suurendab vastupidavust löögile ja kulumiskindlust. Selline teras sisaldab näiteks 83—87% Fe, 12—15% Mn ja 1—2% C. Mangaanteraste kõvadus on niivõrd suur, et neid on raske töödelda. Neid kasutatakse kivipurustajate, ekskavaatorite, raudteeröövbaste, rahakappide (seifide) jne. valmistamiseks. Sõja-

asjanduses kasutatakse kroomi ja mangaani lisanditega teraseid. Mangaanterasest valmistatakse ka sõdurite kiivreid.

Manganiin (85% Cu, 12% Mn, 3% Ni) on sulam, mida kasutatakse elektrotehnikas (reostaatide, mõõteriistade jne. valmistamiseks), sest et tema elektrijuhtivus temperatuuri tõusuga peaaegu ei muutu.

Metalliline mangaan reageerib kõrgel temperatuuril väävli, süsiniku ja lämmastikuga.

Hapnikühendites (ja samuti ühendites teiste elementidega) on mangaan muutliku valentsiga: +2, +3, +4, +6 ja +7. Toome mangaanoksüüdide valemid ühes viitega nende omadustele:

+2	+3	+4	+6	+7
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7
mangaan-oksüüd	dimangaan-trioksüüd	mangaan-dioksüüd	mangaanhappe anhüdriid	permangaanhappe anhüdriid
aluselised oksüüdid		amfoteerne oksüüd	happelised oksüüdid	

Hüdroksüüdide ioniseerimise käsitlemisel oli öeldud, et iooni laengu suurenemisega ja tema raadiuse vähenemisega ionisatsiooni aluseline tüüp muutub järk-järgult happeliseks. Öeldu osutub õigeks ka mangaanhüdroksüüdide suhtes, nagu nähtub alltoodud skeemist:

aluseliste omaduste tugevnemine ←

$Mn(OH)_2$ $Mn(OH)_3$ $Mn(OH)_4$ (H_2MnO_4) $HMnO_4$

→ *happeliste omaduste tugevnemine*

Näide mangaaniga võimaldab jälgida iooni laengu muutuse mõju moodustuva ühendi omadustele.

Mangaanoksüüd (MnO) on aluseline oksüüd, millele vastavad mangaan(II)hüdroksüüd $[Mn(OH)_2]$ ja kahevalentse mangaani soolad, näiteks $MnSO_4$, $MnCl_2$ jt.

Mangaandioksüüd ehk mangaan(IV)oksüüd (MnO_2) on amfoteerne oksüüd, mida sageli ebaõigesti nimetatakse mangaanülihapendiks. Kasutatakse katalüsaatorina hapniku saamisel bertolee soola või vesinikperoksüüdi lagundamisel. Kuivelementides kasutatakse teda depolarisaatorina. Mangaan(II)-oksüüdi kasutatakse oksüdeerijana kloori saamisel laboratoorsetes tingimustes.

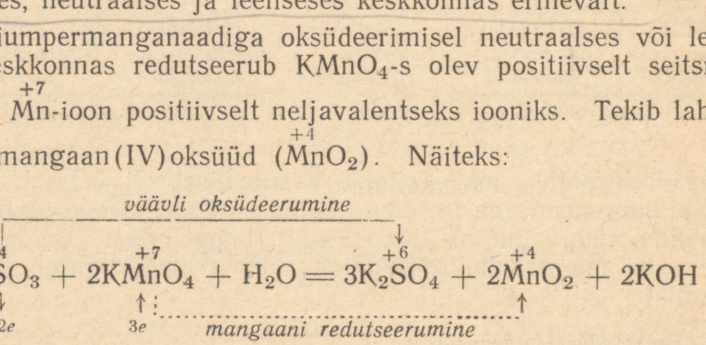
Permangaanhappe anhüdriid (Mn_2O_7), mangaani kõrgeim oksüüd, on rohekaspruun õline vedelik. Väga tugev oksü-

deerija (näiteks piiritus süttib temaga kokku puutudes kohe põlema). Permangaanhappe anhüdriidile vastab permangaanhape ($HMnO_4$), mida tuntakse ainult vesilahusena (kontsentratsiooniga mitte üle 20%). Tema soolasid nimetatakse permanganaatideks.

Kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$) koosneb vees lahustuvatest tumevioletsetest, peaaegu mustadest kristallidest. Nõrk lahus on roosa värvusega, kuna kontsentreeritum on violetse värvusega (MnO_4'-iooni värvus). Tugev oksüdeerija. Oksüdeerib paljusid orgaanilisi aineid, eraldab kloori soolhappest, oksüdeerib kahevalentse raua kolmevalentseks jne.

Oksüdeerumisprotsessid kaaliumpermanganaadiga kulgevad happelises, neutraalses ja leeliseses keskkonnas erinevalt.

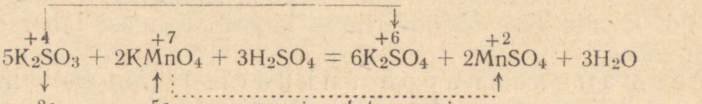
Kaaliumpermanganaadiga oksüdeerimisel neutraalses või leeliseses keskkonnas redutseerub $KMnO_4$-s olev positiivselt seitsmevalentne $\overset{+7}{Mn}$-ioon positiivselt neljavalentseks iooniks. Tekib lahustumatu mangaan(IV)oksüüd ($\overset{+4}{MnO_2}$). Näiteks:



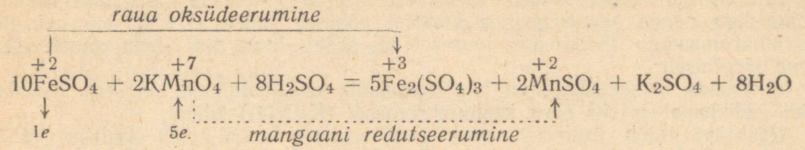
Kõige sagedamini oksüdeeritakse kaaliumpermanganaadiga happelises keskkonnas. Sel juhul redutseerub MnO_4'-anioonis olev positiivselt seitsmevalentne mangaani ioon positiivselt kahevalentseks $Mn^{\cdot\cdot}$-katiooniks. Tavaliselt kasutatava väävelhappe puhul muutub kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$) redoks-reaktsiooni tulemusena mangaan(II)sulfaadiks ($MnSO_4$). Seejuures leiab aset ka järsk lahuse värvuse muutumine (redutseerija liial) roosast või violetsest (MnO_4'-anioon värvus) kuni praktiliselt värvuseta olekuni ($Mn^{\cdot\cdot}$-katioon on väga nõrga kahvaturoosa värvusega).

Toome kaks näidet kaaliumpermanganaadi oksüdeeriva toime kohta happelises keskkonnas:

1. Sulfiti oksüdeerimine sulfaadiks:



2. Kahevalentse raua oksüdeerimine kolmevalentseks:



Kaaliumpermanganaati kasutatakse oksüdeerijana tehnikas (rasvade, õlide jne. valastamisel), antiseptilise ainena arstiteaduses, fotograafias jne.

Laboratoorsed tööd.

41. töö. Mõnede metallide tõestamise reaktsioonid [1].

Ette valmistada:

a) Reaktiivid ja materjalid:

$CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ või $KAl(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $HgCl_2$, ammooniumoksalaadi $[(NH_4)_2C_2O_4]$, H_2SO_4, K_2CrO_4, $K_3[Fe(CN)_6]$ kaaliumheksatsüaanoferraat(III) (punase veresoola), ammooniumrodaniidi (NH_4CNS), NaOH, NH_4OH, NH_4Cl ja KJ lahused. Vaselaastud.

b) Nõud ja seadised:

Alus katseklaasidega, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Kaltsium ($Ca^{\cdot\cdot}$*-ioon*).

a) Lisandada katseklaasis olevale kaltsiumisoola lahusele ammooniumoksalaadi $[(NH_4)C_2O_4]$ lahust. Tekib kaltsiumoksalaadi (CaC_2O_4) sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iooonilisel kujul.

b) Lisandada katseklaasis olevale kaltsiumisoola lahusele veidi äädikhapet ja seejärel kaaliumkromaadi (K_2CrO_4) lahust. Sadet ei teki.

Märkus. Katseks võib võtta ka kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) lahust.

2. Baarium ($Ba^{\cdot\cdot}$*-ioon*).

a) Lisandada katseklaasi baariumisoola lahusele lahjendatud väävelhapet. Tekib baariumsulfaadi ($BaSO_4$) sade; kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iooonilisel kujul.

b) Segada katseklaasis baariumisoola ja kaaliumkromaadi (K_2CrO_4) lahused; tekib baariumkromaadi ($BaCrO_4$) kollane sade; kirjutada reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja iooonilisel kujul); proovida, kas $BaCrO_4$ sade lahustub äädikhappes.

Märkus. Katseks võib võtta ka kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) lahust.

3. Kaltsiumi ja baariumi ioonide tõestamine nende samaaegsel olemasolul.

$Ca^{\cdot\cdot}$- ja $Ba^{\cdot\cdot}$-ioonide samaaegsel olemasolul ei saa kaltsiumi tõestamiseks kasutada ammooniumoksalaati, sest et ka $Ba^{\cdot\cdot}$-ioon temaga sademe annab.

[1] Elavhõbe(II)kloriid (sublimaat) on mürgine, samuti nagu mõned teised käesolevas töös kasutatavad ained. Seepärast tuleb töötada vajaliku ettevaatusega ja töö lõpul hoolikalt käsi pesta.

Samuti pole võimalik tõestada $Ba^{\cdot\cdot}$-ioone väävelhappega, sest ka $Ca^{\cdot\cdot}$-ioon võib kontsentreeritud lahustes sademe anda. $Ca^{\cdot\cdot}$- ja $Ba^{\cdot\cdot}$-ioonide tõestamine kaaliumkromaadiga nende samaaegsel olemasolul põhineb sellel, et $Ca^{\cdot\cdot}$-ioon ei anna kaaliumkromaadiga äädikhappe juuresolekul sadet, kuna $Ba^{\cdot\cdot}$-ioon annab. Toimime järgmiselt:

a) Valada katseklaasi kuni üks kolmandik analüüsitavast lahusest, lisandada veidi äädikhapet ja siis alles kaaliumkromaadi (K_2CrO_4) lahust.

Reaktiivi tuleb lisandada seni, kuni sademe kohal olev vedelik värvub oranžiks. Sademe tekkimine viitab $Ba^{\cdot\cdot}$-iooni olemasolule analüüsitavas vedelikus. Sel puhul tuleb:

b) tekkinud sade filtrida;

c) lisandada filtraadile ammooniumoksalaati. Sademe tekkimine viitab $Ca^{\cdot\cdot}$-iooni olemasolule lahuses.

4. Alumiinium ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$*-ioon*).

Alumiinium on amfoteerne element. Alumiiniumi iooni tõestamiseks lahuses kasutatakse alumiiniumhüdroksüüdi amfoteerset iseloomu (vaata laboratooriumitöö nr. 15). Töö teostamise kord:

a) Valada katseklaasi veidi alumiiniumisoola lahust ja lisandada tilgakaupa naatriumhüdroksüüdi lahust kuni alumiiniumhüdroksüüdi [$Al(OH)_3$] maksimaalse hulga moodustumiseni. Reaktsiooni võrrand:

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Tekkinud alumiiniumhüdroksüüd omab amfoteerse ainena ka happelisi omadusi (kuigi küll nõrgalt avalduvaid). Seetõttu võib tema valemit kirjutada kahte viisi: $Al(OH)_3$ ja H_3AlO_3.

b) Katseklaasi, mis sisaldab tekkinud alumiiniumhüdroksüüdi, jätkatakse naatriumhüdroksüüdi lahuse lisandamist; alumiiniumhüdroksüüdi sade lahustub, muutudes sealjuures naatriumaluminaadiks:

$$\underset{\text{naatrium-aluminaat}}{H_3AlO_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3} + 3H_2O$$

c) Katseklaasi, milles on naatriumaluminaadi lahus, valatakse ammooniumkloriidi (NH_4Cl) lahust, — alumiiniumhüdroksüüd [$Al(OH)_3$] sadestub välja. Reaktsioon toimub kahes järgus: esmalt tekib ammooniumaluminaat:

$$\underset{\text{naatrium-aluminaat}}{Na_3AlO_3} + 3NH_4Cl = \underset{\text{ammoonium-aluminaat}}{(NH_4)_3AlO_3} + 3NaCl$$

Nõrga happe (H_3AlO_3) ja nõrga aluse soolana hüdrolüüsub ammooniumaluminaat lahustumatuks alumiiniumhüdroksüüdiks:

$$(NH_4)_3AlO_3 + 3H_2O = 3NH_4OH + Al(OH)_3\downarrow$$

5. Kahevalentne raud ($Fe^{\cdot\cdot}$*-ioon*).

Katseklaasi, mis sisaldab kahevalentse rauasoola lahust, lisandatakse 2—3 tilka kaaliumheksatsüaanoferraadi (III) ehk punase veresoola, $K_3[Fe(CN)_6]$ lahust; tekib intensiivne sinine aine, nn. Turnbulli sinine, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Reaktsiooni võrrand:

a) molekulaarsel kujul:

$$\underset{\text{kaaliumheksatsüaanoferraat (III)}}{3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6]} = \underset{\text{Turnbulli sinine}}{Fe_3[Fe(CN)_6]_2} + 3K_2SO_4$$

b) ioonilisel kujul:

$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2Fe(CN)_6''' = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

6. Kolmevalentne raud ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$*-ioon*).

Katseklaasi kolmevalentse rauasoola lahusega lisandatakse veidi ammooniumrodaniidi (NH_4CNS) lahust; tekkiv raud(III)rodaniid [$Fe(CNS)_3$] värvib lahuse intensiivpunaseks. Reaktsiooni võrrand:

a) molekulaarsel kujul:

$$FeCl_3 + 3NH_4CNS = Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$$

b) iioonilisel kujul:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3CNS' = Fe(CNS)_3$$

7. Vask ($Cu^{\cdot\cdot}$*-ioon*).

Vähesele hulgale vask(II)sulfaadi ($CuSO_4$) lahusele lisandatakse katseklaasi ammooniumhüdroksüüdi (NH_4OH) liig (kuni algul tekkinud sademe täieliku lahustumiseni). Tekib intensiivsinine lahus.

8. Seatina ($Pb^{\cdot\cdot}$*-ioon*).

Katseklaasis olevale seatinanitraadi lahusele lisandatakse võrdne ruumala kaaliumjodiidi lahust. Tekib kollase seatina(II)jodiidi (PbJ_2) sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja iioonilisel kujul).

Soojendada vedelik ühes sademega kuni keemiseni. Sade lahustub. Jahutada katseklaas. Sade eraldub uuesti kuldsete lehekestena.

9. Elavhõbe ($Hg^{\cdot\cdot}$*-ioon*).

a) Katseklaasis olevale elavhõbe(II)kloriidi lahusele lisandatakse veidi kaaliumjodiidi lahust (reaktiivi liiata!). Tekib punane elavhõbe(II)jodiidi sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja iioonilisel kujul). Sade lahustub reaktiivi liias.

b) Valada katseklaasi veidi elavhõbe(II)kloriidi lahust ja lisandada sinna 2—3 puhast vaselaastu. Laastud kattuvad elavhõbedaga (elavhõbeda redutseerimine). Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iioonilisel kujul. Kumb metall on aktiivsem: elavhõbe või vask?

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused elemendid kuuluvad teise rühma koostisse? Missugusteks allrühmadeks jaguneb teine rühm?
2. Missuguseid metalle nimetatakse leelismuldmetallideks? Nende keemiline iseloomustus.
3. Mis on lubjakivi, lubi, lubjasegu?
4. Mis tähtsus on mulla lupjamisel?
5. Milleks kasutatakse baariumkloriidi?
6. Nimetada kaltsiumi ja baariumi iooni tõestamise reaktsioone.
7. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iioonilisel kujul:
   a) kaltsiumkloriid + naatriumkarbonaat = ?
   b) kaltsiumnitraat + kaaliumfosfaat = ?
   c) baariumnitraat + alumiiniumsulfaat = ?
   d) baariumkloriid + kaaliumkromaat = ?
   e) magneesiumnitraat + naatriumhüdroksüüd = ?
8. Kuidas saadakse kaltsiumi ja baariumi puhtal kujul?
9. Mille poolest erineb tsingi allrühma elementide väliste elektronkihtide struktuur berülliumi allrühma elementide omast?
10. Missuguste ühenditena leidub tsinki looduses? Kuidas saadakse metallilist tsinki?

11. Mis on tsinkvalge? Kirjutada tema valem.
12. Mis on kinnaver? Kirjutada tema valem. Kuidas saadakse temast elavhõbedat?
13. Missugust valentsi omab elavhõbe ühendites? Kirjutada järgmiste elavhõbedasoolade valemid: sublimaat, kalomel, elavhõbe(I)oksüüd, elavhõbe(II)nitraat. Nimetada elavhõbeda valents nendes ühendites.
14. Nimetada alumiiniumimaake, nende valemid ja nimetused.
15. Kuidas saadakse metallilist alumiiniumi?
16. Milleks ja kus kasutatakse alumiiniumi? Mis on duralumiin? Tema koostis?
17. Kuidas tõestada $Al(OH)_3$ amfoteerset iseloomu? Kirjutada selle ühendi ioniseerumise võrrand. Kuhupoole nihkub tasakaal a) happe, b) leelise lisandamisel? Kirjutada vastavad võrrandid.
18. Iseloomustada lühidalt tina ja seatina.
19. Kirjutada reaktsiooni võrrandid (molekulaarsel ja ioonilisel kujul):

a) raud(III)hüdroksüüd + väävelhape = ?
b) tsinkhüdroksüüd + naatriumhüdroksüüd = ?
c) alumiiniumhüdroksüüd + lämmastikhape = ?
d) elavhõbe(II)kloriid + tina(II)kloriid = elavhõbe(I)kloriid + ?
e) elavhõbe(II)kloriid + tina(II)kloriid = elavhõbe + ?

20. Kirjutada titaan-, vanaadium- ja tantaalkarbiidi valemid ja nimetada nende erisusi.
21. Missugused metallid kuuluvad kuuenda rühma koostisse?
22. Mis on ferrokroom ja kuidas teda saadakse?
23. Mis on kroomimine? Milles on tema paremused?
24. Kirjutada dikromaadi valem. Millel põhineb tema oksüdeeriv toime?
25. Kirjutada redoks-reaktsioonide võrrandid:

a) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = S + \ldots ?$
b) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + \ldots ?$
c) $FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl = FeCl_3 + CrCl_3 + KCl + H_2O ?$

26. Missugusesse rühma kuulub mangaan? Missuguseid oksüüde võib mangaan moodustada? Kirjutada nende valemid ja nimetada igaühe iseloom — aluseline, amfoteerne või happeline.
27. Kuidas saadakse metallilist mangaani? Kirjutada tema aluminotermilise saamise võrrand.
28. Kirjutada kaaliumpermanganaadi valem. Nimetada tema oksüdeeriv toime happelises ja leeliseses keskkonnas.
29. Kirjutada redoks-reaktsioonide võrrandid:

a) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$
b) $KJ + KMnO_4 + H_2SO_4 = J_2 + \ldots$
c) $HCl + KMnO_4 = Cl_2 + \ldots$
d) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 = S + \ldots$

30. Nimetada seatina, elavhõbeda, vase ja (kahe- ja kolmevalentse) raua tõestamise reaktsioonid.
31. Kirjutada reaktsiooni võrrandid (molekulaarsel ja ioonilisel kujul):

a) seatina(II)nitraat + kaaliumjodiid = ?
b) raud(III)kloriid + kaaliumrodaniid = ?
c) raud(II)kloriid + punane veresool = ?
d) elavhõbe(II)kloriid + kaaliumjodiid = ?
e) seatina(II)nitraat + naatriumjodiid = ?

XXIII peatükk.

Kaheksanda rühma metallid.

Kaheksanda rühma elemendid on üleminekuelementideks suurte perioodide paarisridade elementidelt samade perioodide paaritute ridade elementidele.

See avaldub ka kaheksanda rühma elementide omadustes: olles ise küll metallid omavad nad tunduvat kaldumist metalloidsuse poole ja nagu keskset asendit järsult avalduvate metallide ja metalloidide vahel.

Kaheksanda rühma elemente klassifitseeritakse järgmiselt:

1) raua allrühm: raud (Fe), koobalt (Co), nikkel (Ni);

2) kerged plaatinametallid: ruteenium (Ru), roodium (Rh), pallaadium (Pd);

3) rasked plaatinametallid: osmium (Os), iriidium (Ir), plaatina (Pt).

Plaatinametallide jagamine kahte rühma põhineb nende erikaalu erinevusel:

Metall	Ru	Rh	Pd
Erikaal	12,1	12,4	11,2
Metall	Os	Ir	Pt
Erikaal	22,5	22,4	21,5

Iga allrühma liikmed on omavahel sarnased.

Raud on kaheksanda rühma tähtsaim element.

§ 1. Rauamaagid. Raud on maakeral väga levinud. Ta moodustab 4,2% maakera koore uuritud osast. Oletatakse, et meie planeedi tuum, mis moodustab umbes 40% maakera massist, koosneb peamiselt rauast.

Tööstuslikuks raua saamise allikaks on tema maagid. Rauamaakide hindamisel eristatakse rikkaid (60—65% Fe sisaldavaid), keskmisi (umbes 50% Fe sisaldavaid) ja vaeseid (umbes 40%, kuid mitte vähem kui 30% Fe sisaldavaid) maake. Tähtsaks tunnuseks

rauamaakide hindamisel on kahjulikkude lisandite, nagu väävli, fosfori ja arseeni esinemine nende koostises. Ühe või teise maagi töötlemise otstarbekohasuse küsimuse lahendamisel võetakse arvesse ka teiste väärtuslikkude metallide olemasolu neis (näiteks kompleksmaakides).

Tähtsamad rauamaagid on:

1. Magnetrauamaak ehk magnetiit (Fe_3O_4) [raud(II)raud(III)oksüüd — $FeO \cdot Fe_2O_3$]. Kõige rauarikkam maak (sisaldab kuni 72% Fe). On magnetiline.

Suuri magnetrauamaagi lademeid leidub NSV Liidu piirides Uuralis (Võssokaja, Magnitnaja ja Blagodati mäed).

2. Punane rauamaak (Fe_2O_3) on veevaba raud(III)-oksüüd. Olenevalt maagi kujust eristatakse raudläiki [kristalne raud(III)oksüüd], verikivi ehk hematiiti (tumepunane neerukujuline mass), tihedat punast raudkivi jt.

Rikkaid rauamaagilademeid leidub NSV Liidu piirides Krivoi Rogis. Krivoi Rogi maagid on suure rauasisaldusega (50—70% Fe) ning madala väävli- (mitte üle 0,1% S) ja fosforisisaldusega (0,01—0,1% P).

3. Pruun rauamaak on vahelduva veesisaldusega raud(III)oksüüd. Eristatakse: $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — päris pruun rauamaak ehk limoniit, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ — hetiit, $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$ — turjiit.

Pruun rauamaak on tavaliselt rauavaene, kuid sisaldab väärtuslikke lisandeid, mille tõttu tema töötlemine osutub kasulikuks.

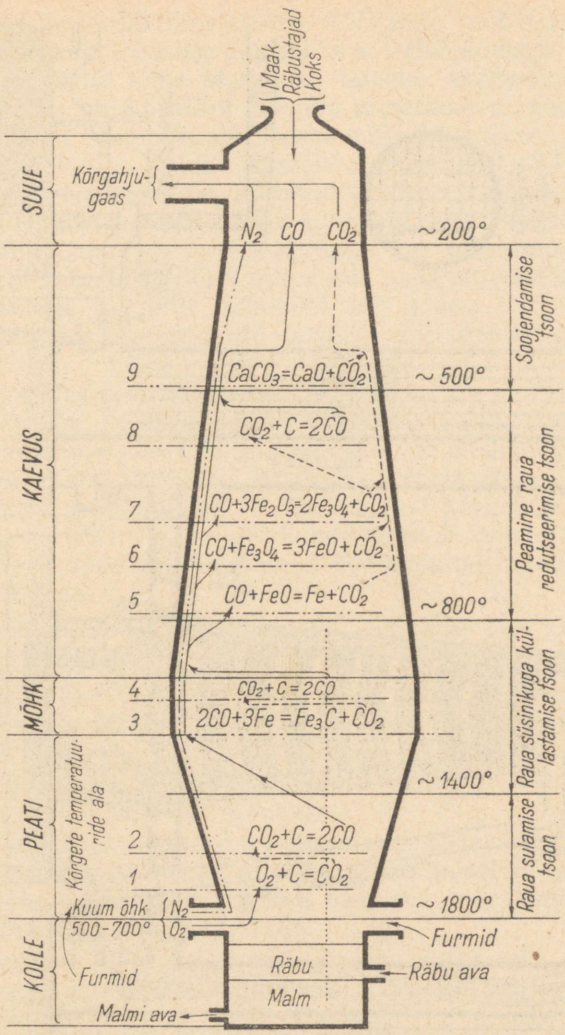
NSV Liidu rikkaimad pruun rauamaagi leiukohad on Bakalskis, Halilovos (Lõuna-Uuralis) ja Kertšis.

4. Raudpagu ($FeCO_3$). Sisaldab kuni 47% Fe. Leidub looduses mineraal sideriidina (Bakalski sideriidilademed Uuralis). Tema kerajas-neerjat teisendit nimetatakse sfääroside-riidiks. Raudpagu on esialgu teisejärgulise tähtsusega maak.

Väga suuri rauamaagilademeid on avastatud Kurski läheduses. On asutud nende ekspluateerimisele. Hiljuti avastati rikkad rauamaagilademed Koola poolsaare sisemuses.

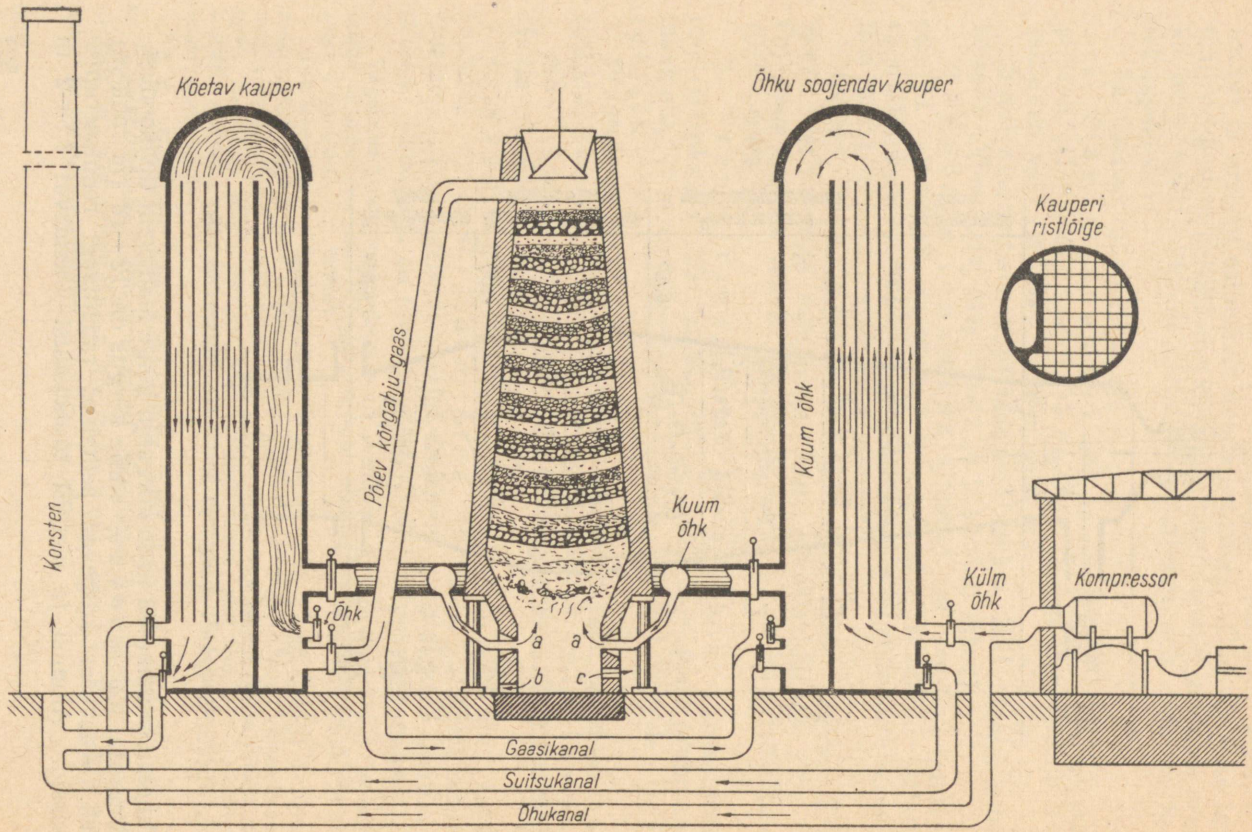
Looduses suurtes hulkades leiduvat leeprikivi ehk püriiti (FeS_2) ei arvata rauamaakide hulka, sest temas sisalduv väävel raskendab raua väljasulatamist ning alandab ühtlasi metalli kvaliteeti. Kuid viimasel ajal hakatakse malmi tootmisel kasutama püriidirãbu — väävelhappetööstuse jäätmeid. Et püriidirãbu sisaldab enamikul juhtudest vaske, siis saadakse temast kõrgeväärtuslikku vasesisaldusega malmi.

§ 2. Kõrgahi. Kõrgahi (joon. 117) kujutab endast silindri- ja tüvikoonuse-kujulistest osadest koosnevat kaevusahju. Pealmist silindrilist osa nimetatakse kõrgahju suudmeks. Kõrgahju täitmine toorainetega toimub suudme kaudu.



Joon. 117. Kõrgahju keemiliste protsesside käik.

Vahetult suudme all asub kõrgahju kõige mahukam tüvikoonusekujuline osa, nn. k a e v u s, mille kõrgus on 12—18 (ja rohkem) meetrit. Kaevuses kulgevad peamised rauamaagi redutseerimise protsessid. Alumist ja ülemist tüvikoonust ühendavat 1,5—2 m



Joon. 118. Kõrgahju koostöö kahe kauperiga. *aa* — furmid; *b* — toormalmi väljalaskmise avaus; *c* — räbu väljalaskmise avaus.

kõrgust silindrilist osa nimetatakse kõrgahju m õ h u k s. Mõhk moodustab kõrgahju õõnsuse laiema osa (läbimõõduga kuni 9 m). Mõhust allpool asub teine ülespoole laienev tüvikoonuse-kujuline osa, mille kõrgus on 2,5—5 m ja mida nimetatakse p e a t i s e k s. Kõrgahju alumist silindrikujulist osa, mille kõrgus on 2 m, nimetatakse k o l d e k s[1]. Kolde ülemises osas asetseb radiaalselt 6—16 „akent". Nendesse on asetatud vasest või pronksist puhuritorud, nn. „furmid", millede kaudu kõrgahju surutakse kütuse põlemiseks tarvilik õhk (tuul). Puhuritorud on ühendatud kõrgahju ümbritseva rõngakujulise raudtoruga, mis seest on vooderdatud tulekindlate kividega ja mille läbimõõt on umbes 1 m. Eriruumis (joon. 118) asuvad kompressorid suruvad eelsoojendatud õhku rõngastorru.

Kolde põrandat nimetatakse p õ h j a k i v i k s. Siia kogunevad sulanud toormalm ja räbu. Kolde seinas põranda vahetus läheduses on avaus toormalmi väljalaskmiseks (m a l m i a v a u s), mis peale toormalmi väljalaskmist suletakse saviga (toormalmi väljalaskmine toimub perioodiliselt). Malmiavast kõrgemal ja temast eemal asub r ä b u a v a, mille kaudu toimub vedela räbu väljalaskmine. Need avad on väljastpoolt vooderdatud tugevate terasest valatud raamidega.

Kõrgahi ehitatakse tulekindlast materjalist (kõrgemat sorti šamottkividest). Teda hoiavad koos kas terasvõrud või terasplekist kest paksusega 20—25 mm. Kõrgahju seina paksus on suudme osas 60—80 cm, keskmises osas 80—100 cm. Kolde seina paksus on 1—1,5 m. Põhjakivi paksus ulatub 3 meetrini. Peale selle varustatakse kolle ja põhjakivi veel täiendava raudkestaga kaitseks sulanud metalli läbimurde eest.

Kõrgahjuprotsessi vältel eralduvad kõrgahjust suured hulgad põlevat gaasi (k õ r g a h j u g a a s).

Kaasaja kõrgahju suudmed on varustatud koonusekujuliste suudmesulguritega, mis avanevad ainult ahju täitmisel ja ei lase kõrgahjugaase läbi. Kõrgahju suudme ülemises osas asub kõrgahjugaasi ärajuhtimise toru (joon. 118).

Kõrgahjugaasi kasutatakse koksiahjude kütmiseks ja samuti õhukompressori mootorite käitamiseks. Peale selle kasutatakse kõrgahjugaasi aurukatelde soojendamiseks ja muuks otstarbeks. Kõrgahjugaasi küteväärtus on ligi 1000 kcal/m³. Suuremat hulka gaasist kasutatakse kõrgahju mineva õhu eelsoojendamiseks, mis toimub k a u p e r i t e s (joon. 118) — silindrilistes kiviehitistes kõrgusega kuni 20 m. Kauperi sisemuses on lai püsttoru ja palju peeni torusid. Kõrgahjugaas juhitakse laia torru, kus toimub tema

[1] Suurtel kõrgahjudel on kolle 7 ja rohkem meetrit kõrge.

põlemine (õhk juhitakse sinna eriavause kaudu). Tulised põlemisgaasid läbivad peeni torusid ja väljuvad korstna kaudu. Kui kauper on soojenenud vajaliku temperatuurini (umbes 800° C), suletakse siiber ja kõrgahjugaas juhitakse teise kauperisse, mis teenindab sama kõrgahju, kuna esimesse kauperisse surutakse õhku. Õhk, läbides hõõguva kauperi peened torud, soojeneb ja sealt väljudes juhitakse ta furmide kaudu kõrgahju (joon. 118, *aa*). Sel viisil reguleeritakse siibritega kõrgahjuga ühendatud kauperite tööd.

Igal kõrgahjul on tavaliselt 4 kauperit, neist ühte köetakse, teises eelsoojendatakse õhku, kolmandat puhastatakse, kuna neljas on varus.

§ 3. Kõrgahjuprotsessi toorained. Kõrgahjuprotsessi tooraineteks on maak, kütus ja räbustajad ning samuti ka õhk.

1. Maak. Rauamaagid on loetletud §-s 1. Suured maagitükid peenestatakse tampimismasinate, vasarate või valtsidega. Väga peenike maak (maagipulber) muudetakse kunstlikult tükiliseks, mida saavutatakse pulbri paakumisel erilistes masinates (maagi aglomereerimine).

2. Kütus. Kõrgahju kütusena kasutatakse peamiselt koksi. Kõrgahjuprotsessis on süsinikul täita kolm ülesannet: 1) ta on soojusallikaks raua redutseerumise protsessile, mis toimub ainult kõrgel temperatuuril, 2) ta on redutseerijaks (annab ära elektrone redutseeruvatele raua ioonidele) ja 3) muudab raua malmiks, rikastades teda süsinikuga.

3. Räbustajad. Koos maagiga satub kõrgahju ka aheraine, mille hulka suurendab veel kütusena kasutatava koksi tuhk (kuni 80 ja rohkem tonni ööpäevas). Aherainete eemaldamiseks kõrgahjust lisandatakse täidisele räbustajaid, mis moodustavad aherainetega kergesti sulava räbu. Räbustajateks on peamiselt lubjakivi ($CaCO_3$) või dolomiit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) [1].

4. Kütuse põletamiseks on tarvis kõrgahjus suurel hulgal õhku. Tarvisminevat õhuhulka on võimalik arvutada järgmiselt. Ühe tonni toormalmi väljasulatamiseks on tarvis keskmiselt 1 t koksi, mille põletamiseks vajatakse umbes 4000 m^3 õhku. Järelikult vajab kõrgahi, mille toodang on 1000 t toormalmi, 4 000 000 m^3 ehk üle 5000 t õhku ööpäevas ehk rohkem kui 3500 m^3 õhku minutis.

§ 4. Kõrgahjuprotsessi keemilised alused. Kõrgahjus kulgevaid keemilisi protsesse võib jagada nelja rühma: 1) raua ja teda kaastavate elementide (Si, Mn jt.) redutseerimine nende oksüüdidest,

[1] Räbustaja koostise määrab maagi (peamiselt aheraine) koostis.

2) toormalmi tekkimine, 3) räbu tekkimine ja 4) kõrgahjugaasi tekkimine.

1. Raua redutseerimine. Redutseerimisprotssesid kulgevad kõrgahjus 500—1000° C piirides.

Furmide tsoonis (joon. 117) toimub kütuse intensiivne põlemine kauperis eelsoojendatud õhu toimel:

$$C + O_2 = CO_2 + 97{,}8 \text{ kcal} \qquad (1)\ ^1$$

Peatises valitseval kõrgel temperatuuril (mitte alla 1200° C) reageerib CO_2 energiliselt kütuse süsinikuga ja moodustab süsinikoksüüdi:

$$CO_2 + C = 2CO - 38{,}4 \text{ kcal} \qquad (2)$$

Selle tulemusena tekib hõõgkuum gaaside segu, mis koosneb 35% CO-st ja 65% N_2-st (viimase moodustab kõrgahju puhutava õhu lämmastik).

Süsinikoksüüd, liikudes ahju sisemuses ülespoole, puutub kokku allapoole vajuva maagiga ja redutseerib teda rauaks järgmise summaarse võrrandi kohaselt:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 \qquad (5—7)$$

Raud redutseeritakse tahkes olekus ja teda saadakse käsnataolise massina (käsnataoline raud).

Koos raua moodustumisega toimub kõrgahjus ka kaastavate oksüüdide redutseerumine järgmiste võrrandite kohaselt:

$$MnO + C = Mn + CO - 66{,}75 \text{ kcal} \qquad (a)$$

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 147{,}9 \text{ kcal} \qquad (b)$$

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO - 220{,}2 \text{ kcal} \qquad (c)$$

Need reaktsioonid on tugevasti endotermilised ja kulutavad suuri soojushulki. Nad toimuvad kõrgetel temperatuuridel kõrgahju alumistes osades.

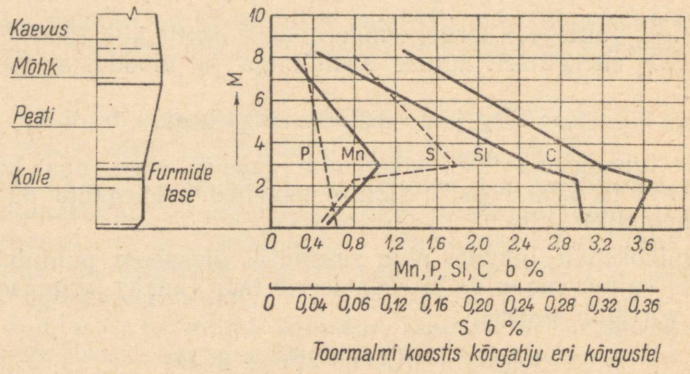
2. Toormalmi tekkimine. Allapoole vajuv käsnataoline raud küllastub kõrgete temperatuuride vöötmes süsinikuga, mis rauaga moodustab tahke lahuse. Samaaegselt tekib ka raua ja süsiniku keemiline ühend Fe_3C (raudkarbiid ehk tsementiit):

$$3FeO + 5CO = Fe_3C + 4CO_2 \text{ ja } 3Fe + C = Fe_3C \qquad (8)$$

[1] Reaktsiooni number vastab joonisele 117.

Tsementiit lahustub samuti rauas. Teostub raua rikastumine süsinikuga ehk tsementiitimine.

Peatises ja osaliselt ka koldes lahustab süsinikuga rikastatud raud seal redutseeritud mangaani ja räni (kasulikud lisandid) ning samuti ka väävli ja fosfori (kahjulikud lisandid). Raua, süsiniku (süsiniku tahke lahuse ja tsementiidi näol), mangaani, räni, fosfori, väävli ja mõningate teiste lisandite sulam ongi toormalm (joon. 119).



Joon. 119. Toormalmi tekkimise protsess kõrgahjus.

Toormalmi sulamistemperatuur (1140—1150° C) on puhta raua sulamistemperatuurist (1535° C) madalam.

Peatise piirkonnas sulab toormalm ja koguneb vedelal kujul koldesse, kust teda perioodiliselt välja lastakse.

3. Räbu moodustumine. Räbustajatena kasutatavad kaltsium- ja magneesiumkarbonaat lagunevad kõrgahju ülemistes osades temperatuuril 500° C ja rohkem:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad (9) \quad \text{ja} \quad MgCO_3 = MgO + CO_2 \quad (10)$$

Peamiselt ränidioksüüdist (SiO_2) koosnevad aherained vajuvad koos võrrandite (9) ja (10) põhjal tekkinud oksüüdidega järk-järgult allapoole ja jõuavad kõrgete temperatuuride vöötmesse. Peale toormalmi väljasulatamist reageerib aheraine mõhu [1] alumises osas CaO ja MgO-ga, andes kaltsium- ja magneesiumsilikaadi:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \text{ ja } MgO + SiO_2 = MgSiO_3 \quad (11)$$

[1] Esimesed toormalmi tilgad tekivad mõhu ülemises osas, räbu esimesed tilgad seevastu mõhu alumises osas.

Nende soolade sulam moodustab primaarse räbu, mis tilgakaupa alla valgub[1]. Puutudes koldes kokku koksituhaga lahustab teda primaarne räbu, mispuhul tekib sekundaarne (lõplik) räbu. Nii primaarne kui ka sekundaarne räbu peavad olema küllalt vedelad, et nad võiksid kergesti kõrgahjust välja voolata.

Vedela räbu erikaal on umbes 2,3, kuna vedela toormalmi erikaal on umbes 7,0. Seepärast tõuseb räbu koldes toormalmi pinnale ja moodustab temaga mitteseguneva kihi. Pealmine räbukiht kaitseb allpool asuvat toormalmi oksüdeerumise eest.

4. Kõrgahjugaasi moodustumine. Kõrgahjugaas koosneb peamiselt lämmastikust, süsinikoksüüdist ja süsinikdioksüüdist. Kõrgahjugaasi lämmastik on muutumatu õhulämmastik, mida furmide kaudu kõrgahju puhutakse. CO ja CO_2 tekkimise protsessid selguvad joonisest 117.

Ühe tonni väljasulatatud toormalmi kohta saadakse umbes 4000 m^3 kõrgahjugaasi. Kõrgahi jõudlusega 1000 t toormalmi annab seega 4 000 000 m^3 gaasi ööpäevas ehk umbes 2800 m^3 minutis.

Kõrgahjust väljuv vedel toormalm valatakse valamismasinate abil kangideks või töödeldakse ümber teraseks. Räbust valmistatakse ehituskive ja tsementi või teda kasutatakse teede ehitamisel. Kõrgahjugaasi kasutatakse küttegaasina.

Kõrgahjuprotsess on pidev. Kõrgahi töötab mitu aastat vahetpidamata, alles siis teda puhastatakse ja parandatakse.

NSV Liidu kõrgahjutööstus on Euroopas esikohal. Ta rahuldab täiel määral maa mustade metallide vajadust. NSV Liidus on maailma suurimad kõrgahjud.

NSV Liidus töötatakse edukalt kõrgahjuprotsessis hapniku kasutamise probleemi lahendamisel, mis võimaldab kõrgahju tööd kiirendada ja paremaks muuta. Kasutatakse ka elektriga köetavaid kõrgahje.

§ 5. Malm. Malm on rauasulam, mis sisaldab 90—93% rauda ja selles lahustunud süsinikku, tsementiiti, mangaani ja räni (kasulikud malmi koosteosad) ning väävlit ja fosforit (kahjulikud lisandid). Mõnikord sisaldab malm ka kroomi, niklit, vanaadiumi ja teisi metalle, kui need metallid kuuluvad maagi koostisse. Iga koosteosa avaldab malmi omadustele erinevat mõju.

---

[1] SiO_2 sulatamiseks ja tema hea voolavuse saavutamiseks on vajalik 1900—2000° C temperatuur, mida kõrgahjus ei saavutata. $CaSiO_2$ sulamistemperatuur on umbes 1500° C, kuna $CaSiO_3 + MgSiO_3$ sulam omab hea voolavuse juba 1300—1450° C juures. Niisugust temperatuuri on kerge saavutada kõrgahjus. Järelikult sulab räbu madalamal temperatuuril kui aheraine või räbustaja eraldi, mis tagab ka kõrgahju vabanemist pallastainetest.

S ü s i n i k. Puhas raud võib sisaldada tahkes olekus umbes 4% lahustunud süsinikku, sulanud olekus aga rohkem. Mangaan ja kroom suurendavad, kuna räni, fosfor ja väävel vähendavad raua süsiniku lahustamise võimet. Seetõttu sisaldavad harilikud malmisordid 3,5—4% C, kuna kõrge mangaanisisaldusega erimalmid sisaldavad kuni 7% C.

Süsinik esineb tahkes malmis kas puhtal kujul (grafiidina) või seotult (raua ja süsiniku keemilise ühendina — tsementiidina, Fe_3C). Malmi omadused olenevad süsiniku esinemisviisist.

Malmi kiirel jahtumisel ei jõua temas leiduv tsementiit laguneda rauaks ja süsinikuks. Raudkarbiid, jäädes metallisse lahustunud olekus, teeb malmi kõvaks ja rabedaks. Sellise malmi murdepind on valge, kiirtekujuline. Saadakse nn. v a l g e m a l m. Sulanud malmi aeglasel jahtumisel laguneb raudkarbiid (Fe_3C) rauaks ja süsinikuks; viimane eraldub metallimassis liblelise grafiidina. Saadakse nn. h a l l m a l m. Tsementiidi puudumise tõttu on hall malm pehmem kui valge malm.

M a n g a a n soodustab raudkarbiidi (Fe_3C) tekkimist malmis ja takistab tema lagunemist jahtumisel. Suurem mangaanisisaldus (1,2—3%) soodustab valge malmi saamist. Samasugust mõju avaldavad ka kroom ja vanaadium.

R ä n i mõjub jahtuvale malmile vastupidiselt — ta soodustab tsementiidi lagunemist. Rauakarbiid on suurema ränisisaldusega (1,5—4%) malmis ebapüsiv ning laguneb temperatuuril 1100—1130° C rauaks ja süsinikuks. Seega soodustab räni halli malmi saamist. Samasugust mõju avaldab ka nikkel.

F o s f o r teeb malmi kergesti voolavaks, mistõttu ta valamisel täidab hästi vormi. Kuid suurema fosforisisaldusega malmtooted on rabedad, nad purunevad kergesti harilikul temperatuuril löökide ja põrutuste toimel. Valumalm sisaldab 0,1 kuni 1,2% fosforit.

V ä ä v e l teeb valatava malmi raskesti valatavaks, sest malm muutub väävli toimel paksuks ja sitkeks ning täidab halvasti vormi. Väävel takistab grafiidi eraldumist ja alandab malmi mehaanilisi omadusi. Valumalmi väävlisisaldus peab olema alla 0,1%.

Kõrgahjust saadud toormalm jaguneb valumalmiks, töötlemiseks määratud malmiks ja erimalmiks.

V a l u m a l m peab sulas olekus hästi vormi täitma, s. o. ta peab olema kergesti voolav ja küllaldaselt pehme, et teda saaks töödelda külmas olekus. Kõik valumalmi sordid on hallid malmid, sest nad sisaldavad vaba süsinikku grafiidi näol.

Halli valumalmi saadakse sula metalli aeglasel jahtumisel. Valumalm peab sisaldama üsna vähe väävlit (mitte üle 0,05%),

suuremal määral räni (1,5—4%) ja vähemal määral mangaani (0,3—1%).

Töötlemiseks määratud malm on lähteaineks terase tootmisel. Tema koostis oleneb sellest menetlusest, mille lähteaineks ta on määratud (bessemer-, toomas- või martäänmenetlus). Üldiselt võib öelda, et töötlemiseks määratud malmid sisaldavad rohkem mangaani ja vähem räni kui valumalmid (1,5% Si on töötlemiseks määratud malmil ülempiiriks). Kõik töötlemiseks määratud malmisordid on valged malmid, mis sisaldavad süsinikku tsementiidi (Fe_3C) näol. Nad on väga kõvad, haprad ja lõikeriistadega raskesti töödeldavad, mille tõttu nad lähevadki töötlemisele.

Erimalmid. Erimalme iseloomustab suurem räni- ja mangaanisisaldus. Tuntumad sordid: 1) ferrosiliitsium, suureränisisaldusega (10% ja enam); 2) peegelmalm, suure mangaanisisaldusega (10—22%); 3) ferromangaan, kõrge mangaanisisaldusega (kuni 82% Mn), ja 4) ränipeegelmalm, suure mangaani- ja ränisisaldusega (8—12% Si ja 15—20% Mn). Erimalme kasutatakse lisanditena kõrgekvaliteediliste (legeeritud) teraste tootmisel.

Järgnevas tabelis on kõrvutatud mitmesuguste malmisortide keskmised koostised.

Tähtsamate malmisortide koostised.

Malmisort	Elementide sisaldus (protsentides)					
	Fe	C	Mn	Si	P	S
Valumalm	91—93	3,5—3,8	0,5—1,0	1,5—4	0,1—1,2	kuni 0,05
Töötlemiseks määratud malm	92—93	3,8—4,2	1,2—3,0	0,3—1,5	kuni 0,3	„ 0,08
Ferrosiliitsium	85—87	kuni 3,0	1—2	10 ja enam	„ 0,2	„ 0,05
Peegelmalm	70—74	4,5—5,5	18—22	0,5—1,5	umbes 0,2	„ 0,03
Ferromangaan	15—40	6,5—7,5	50—82	0,5—2,0	kuni 0,4	„ 0,03
Ränipeegelmalm	63—70	4,5—5,0	15—20	8—12	„ 0,18	„ 0,04

Terase metallurgias on suure tähtsusega järgmised raua sulamid:

1. Ferrokroom. Sisaldab 50—70% Cr, 0,15—6% C, 1,5—2,5% Si, umbes 0,5% Mn (ülejäänu — raud). Ferrokroomi eri sorte kasutatakse rooste-, happe- ja soojusekindlate teraste, samuti vedrude, kuullaagrite, kiirlõiketööriistade jne. valmistamisel.

2. Ferrovolfram. Sisaldab 70—80% W, 1,0% C, kümnendikke protsente Mn, Si ja mõningaid teisi elemente (ülejäänu — raud). Ferrovolframit kasutatakse kiirlõiketööriistade valmistamisel ja erivolframteraste (näit. magnetterase jt.) saamisel.

3. Ferromolübdeen. Sisaldab 50—75% Mo, 0,1—0,3% C, 0,5—1,0% Si, kümnendikke protsente väävlit ja teisi elemente (ülejäänu — raud). Ferromolübdeeni kasutatakse roostekindla terase ja tööriistaterase eri sortide valmistamisel.

4. Ferrovanaadium. Eristatakse kolme sorti ferrovanaadiumi vanaadiumisisaldusega: 1) 35—45%, 2) 50—60% ja 3) 60—80%; peale selle sisaldavad nad 1—3% Si, 0,1% C, 1—2,5% Al, kümnendikke protsente väävlit, fosforit ja mõningaid teisi elemente (ülejäänu — Fe). Ferrovanaadiumi kasutatakse kiirlõike- ja tööriistaterase valmistamisel.

Tuntakse ka teisi ferrosulameid (ferrotitaani, ferrotsirkooni jt.). Neid kasutatakse legeeritud teraste valmistamisel.

§ 6. Terase tootmine. Malmi mehaanilised omadused on madalad, sest suur süsinikusisaldus teeb ta hapraks. Malmi kasutatakse peamiselt selliste valatud toodete valmistamiseks, mis alluvad survele ja väga väikesel määral tõmbele. Temast valmistatakse tugisambaid, riist- ja jõumasinate massiivseid aluseid, pjedestaale jne. Ainult 25% kõrgahjudest saadud toormalmist kasutatakse malmesemete valamiseks, kuna 75% töödeldakse teraseks.

Teras erineb malmist väiksema süsinikusisalduse poolest. Malm sisaldab keskmiselt 3—4% süsinikku, teras seevastu 0,2—1,7%.

Näitena kõrvutame töötlemiseks määratud malmi proovi koostise rööpaterase proovi koostisega:

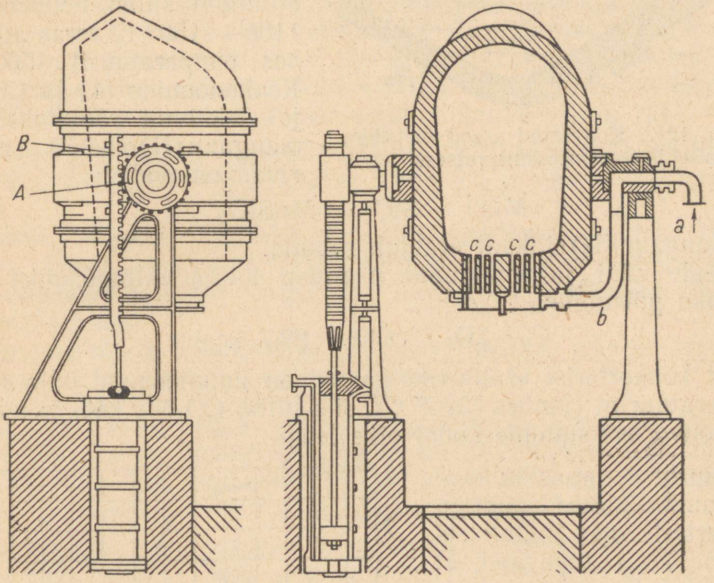
	Elementide sisaldus (protsentides)					
	Fe	C	Si	Mn	P	S
Töötlemiseks määratud malm	92,75	4,0	0,8	2,2	0,2	0,05
Rööpateras	98,49	0,40	0,06	1,0	0,02	0,03

Nagu näha, tuleb terase saamiseks malmist kõrvaldada esimeses järjekorras üleliigne süsinik. Seda saavutatakse süsiniku väljapõletamise (oksüdeerimise) teel; sel puhul põlevad välja ka räni ja mangaan. Fosforisisaldus väheneb fosfori ülemineku tõttu räbusse. Väävel on raskesti kõrvaldatav, mis piirab töödeldavate malmisortide valikut.

Olenevalt süsinikusisaldusest jagatakse süsinikterased pehmeteks terasteks (sisaldavad kuni 0,2% C), keskmise kõvadusega terasteks (sisaldavad 0,2—0,55% C), kõvadeks terasteks (sisaldavad 0,6—1,4% C) ja väga kõvadeks terasteks (sisaldavad 1,4—1,7% C). Malm sisaldab süsinikku üle 1,7%.

NSV Liidus toodetakse terast bessemer-, toomas- ja martäänmenetlusel ning elektriahjus. Martäänmenetlusel saadakse umbes 75% kogu terasetoodangust. Ülejäänud terasehulk toodetakse teiste ülalnimetatud menetluste abil.

§ 7. Bessemermenetlus. Bessemerterase (menetlus esitati 1856. a. H. Bessemeri poolt) saamine toimub suurtes tulekindlate kividega vooderdatud metallretortides — konverterites (joon. 120). Konverteri põhjas on 150—300 avaust (joon. 120, *CCCC*), millede kaudu puhutakse 1,5—2,25 atü suruõhk konverteris oleva sula metalli kihist läbi. Konverterit on võimalik hammasratta *A* ja hammaslati *B* abil pöörata vajadust mööda kas horisontaal- või vertikaalasendisse.



Joon. 120. Bessemerkonverter (*CCCC* — õhuavad).

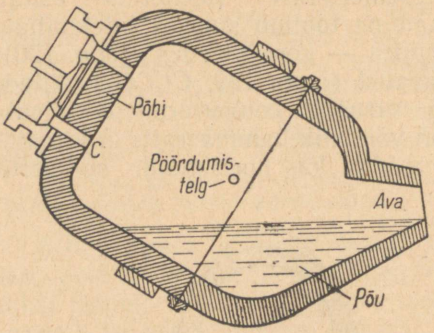
Täitmiseks pööratakse konverter horisontaalasendisse (pööratakse „selili") (joon. 121) ja valatakse temasse suudme kaudu 10—15 t sula toormalmi. Siis alustatakse suruõhu läbipuhumist ja pööratakse konverter vertikaalasendisse. Suruõhk takistab sula metalli läbitungimist konverteri põhjast.

Sulast metallist läbipuhutav õhk jaotub peenimateks õhumullikesteks ja läbi metalli tungides oksüdeerib kiiresti selle lisandid.

Bessemeerimisel oksüdeeruvad kõigepealt räni ja mangaan, sest neil on suurem afiinsus hapniku suhtes (joon. 122):

$$Si + O_2 = SiO_2 + 207{,}85 \text{ kcal} \quad (1)$$

$$Mn + \tfrac{1}{2}O_2 = MnO + 96{,}72 \text{ kcal} \quad (2)$$



Joon. 121. Konverteri asend metalliga täitmisel ja bessemeerimisprotsessi lõpul.

Nimetatud eksotermiliste reaktsioonide puhul vabanev soojus põhjustab metalli temperatuuri tõusu konverteris. See on väga tähtis, sest malmi muutumisel teraseks tõuseb ka metalli sulamistemperatuur (tuletame meelde, et malm sulab temperatuuril 1100—1150° C, teras aga umbes temperatuuril 1500° C). Reaktsioonide (1) ja (2) põhjal tekkinud ränidioksüüd ja mangaan(II)oksüüd reageerivad omavahel:

$$MnO + SiO_3 = MnSiO_3 \qquad (3)$$

Mangaan(II)silikaat eraldub räbuna.

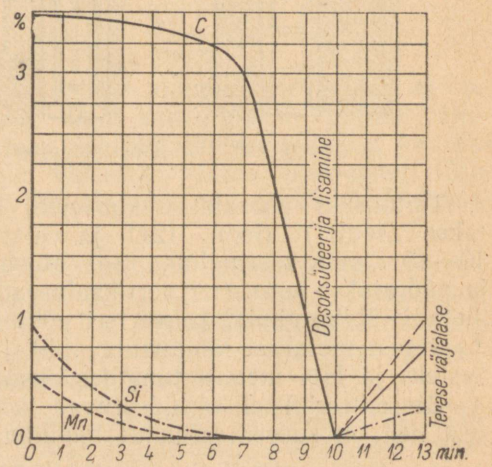
Peale räni ja mangaani peamise hulga väljapõlemist algab süsiniku põlemine:

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO + 29{,}7 \text{ kcal} \qquad (4)$$

Et konverterist eralduvad gaasid on kuumenenud sula metalli temperatuurini (umbes 1500° C), siis süttib CO õhu käes ja moodustab konverteri suudme kohal pika leegi.

Suurte gaasihulkade eraldumise tõttu podiseb konverteris olev metall sel perioodil nii tugevasti, et värisevad isegi hoone seinad ja konverteri suudmest tungib kohinaga välja kuni 10 m kõrgune pimestavalt valge leegisammas. Süsiniku väljapõlemise määral väheneb ka leek järk-järgult.

Kui metalli süsinikusisaldus on alanenud 0,1—0,2%-ni (teised lisandid aga on juba välja põlenud), algab õhu läbipuhumise jätkamisel raua oksüdeeru-



Joon. 122. Lisandite väljapõlemine bessemermenetlusel.

mine. Konverteri suudme kohal ilmuvad pruunid raua oksüüdide Fe_3O_4 aurud. See on oksüdeerumisprotsessi lõppemise tunnuseks. Konverter viiakse horisontaalasendisse ja lõpetatakse suruõhu läbipuhumine.

Protsessi lõpul sisaldab konverteris olev metall teatud hulga raud(II)oksüüdi, FeO. See oksüüd lahustub küllalt hästi terases ja alandab tugevasti tema kvaliteeti (muudab hapraks ja põhjustab punarabedust). Raud(II)oksüüd kõrvaldatakse terasest FeO redutseerimisega kuni metallini. Seda protsessi nimetatakse terase *desoksüdeerimiseks*. Desoksüdeerijatena kasutatakse mangaani, räni ja alumiiniumi, s. o. elemente, milledel on suurem afiinsus hapnikuga kui rauaga. Kuumutatud desoksüdeerijad lisatakse sulamite näol konverterisse selle suudme kaudu (joon. 121).

Valmis teras valatakse erilistesse malmvormidesse (kokillidesse) jahtuma. Bessemerterast lastakse välja 5 t ja raskemate vaiutükkidena.

Terase saamine malmist bessemermenetlusel kestab 15—20 minutit. Ühe konverteriga on võimalik toimetada 40—45 üksikprotsessi ööpäeva jooksul; seega on konverteri ööpäevane toodang 400—800 t terast.

Bessemerterast kasutatakse rööbaste, torude, traadi, kruvipoltide, kruvide, poltide jne. valmistamiseks.

§ 8. Toomasmenetlus. Bessemeerimisel ei kõrvaldu toormalmis sisalduv fosfor. Fosfori eraldumine on tarvilik, sest 1,5—2%-line fosfori sisaldus teeb terase hapraks kui klaas, ta on terase külmrabeduse põhjustajaks. Selline teras pole kasutamiseks kõlblik.

Toormalmis esinev fosfor muutub oksüdeerumisel fosforhappe anhüdriidiks (P_2O_5), mis oma keemiliselt olemuselt on *happeline* oksüüd. Fosfori üleminekuks räbusse on tarvilik *aluseline* oksüüd, milleks võiks olla CaO. Kui lisada konverterisse koos toormalmiga ka CaO, reageerib viimane konverteri vooderdises oleva SiO_2-ga, moodustades kergesti sulava räbu — kaltsiumsilikaadi: $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$. See põhjustaks konverteri vooderdise kiiret hävimist. Nimetatud asjaolud takistasid fosforirikaste maakide kasutamist.

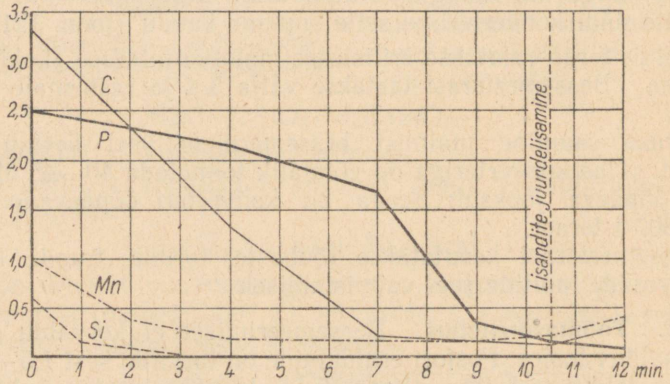
Küsimuse lahendas inseneride Thomas'e (loe: tomes) ja Gilchrist'i (loe: gilkrist) leiutis (1878. a.). Nad soovitasid varustada konverterit aluselise vooderdisega. Selleks kasutatakse dolomiiti, mida põletatakse kuni CO_2 täieliku eraldumiseni:

$$\underset{\text{dolomiit}}{CaCO_3 \cdot MgCO_3} = CaO \cdot MgO + 2CO_2 \qquad (1)$$

Tekkinud oksüüdid peenestatakse ja segatakse veevaba kivisõetõrvaga; saadud seguga kaetakse konverteri sisepind. Sel teel saadakse aluselise iseloomuga tugev vooderdis, mis ei reageeri koos toormalmiga konverterisse viidud CaO-ga.

Terase saamiseks toomasmenetlusel kasutatakse suure fosforisisaldusega (1,5—2%) ja väikese ränisisaldusega (0,2—0,5%) toormalmi. P_2O_5 sidumiseks lisatakse konverterisse kustutamata lupja, mille hulk on 13—18% töödeldava toormalmi kaalust.

Toomasmenetlusel kulgevad keemilised protsessid sarnanevad mitmeti bessemeerimisel kulgevate protsessidega. Kuid on ka erinevusi. Bessemeerimisel põleb süsinik välja teises järjekorras



Joon. 123. Lisandite väljapõlemine toomasmenetlusel.

(peale räni) (joon. 122), kuna toomasmenetlusel põleb esmalt välja süsiniku peamine hulk ja alles siis oksüdeerub teine lisand — fosfor (joon. 123)[1]. Põhjus seisab siin selles, et kõrgel temperatuuril süsinik redutseerib konverteris oleva fosforhappe anhüdriidi silmapilkselt fosforiks:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO - 220{,}2 \text{ kcal} \qquad (2)$$

Kui metalli süsinikusisaldus on alanenud 0,25—0,3%-ni, algab alles toormalmis leiduva fosfori oksüdeerumine võrrandi kohaselt:

$$2P + 2\tfrac{1}{2}O_2 = P_2O_5 + 369{,}9 \text{ kcal} \qquad (3)$$

Fosforhappe anhüdriid reageerib koos toormalmiga sisseviidud kaltsiumoksüüdiga.

[1] Et toomastoormalmis leidub vähe räni, siis ei etenda see lisand toomasmenetlusel olulist osa (P osa toomasmenetlusel on analoogiline Si osale bessemeerimisel)

Moodustub räbu:

$$4CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO + 159{,}5 \text{ kcal} \quad (4)$$

toomasräbu

Saadakse nn. t o o m a s r ä b u, mis sisaldab toormalmis olnud kogu fosfori. Teda kasutatakse põllumajanduses väetusainena.

Fosfori oksüdeerumisel ja räbu moodustumisel vabanev soojus (võrrandid 3 ja 4) tõstab sel perioodil tublisti konverteris oleva metalli temperatuuri, mille tulemusena metall ja räbu tugevasti vedelduvad.

Toomasmenetlusel puhutakse harilikult õhku kuni pehme metalli tekkimiseni, millele järgneb selle rikastamine süsinikuga ja deoksüdeerimine.

Toomasmenetlusel saadakse harilikult väikese süsinikusisaldusega (umbes 0,1%) pehme teras, mida kasutatakse lehtterase (näiteks katusepleki) ja mitmesuguste terastoodete (sorditerase) valmistamiseks.

Toomasmenetlus kestab umbes niisama kaua kui bessemermenetlus. Toomaskonverter on suurema mahuga kui bessemerkonverter. Seega oleks iga konverteri jõudlus 600—1200 t terast ööpäevas, kusjuures saadakse kuni 300 t toomasräbu.

§ 9. Martäänmenetlus. Bessemer- ja toomasmenetlusel on järgmised puudused:

1) nad ei võimalda toota kõrgeväärtuslikku terast, sest protsessi lühiaegsuse tõttu on selle juhtimise võimalused piiratud;

2) nad võimaldavad töödelda ainult sula toormalmi [1];

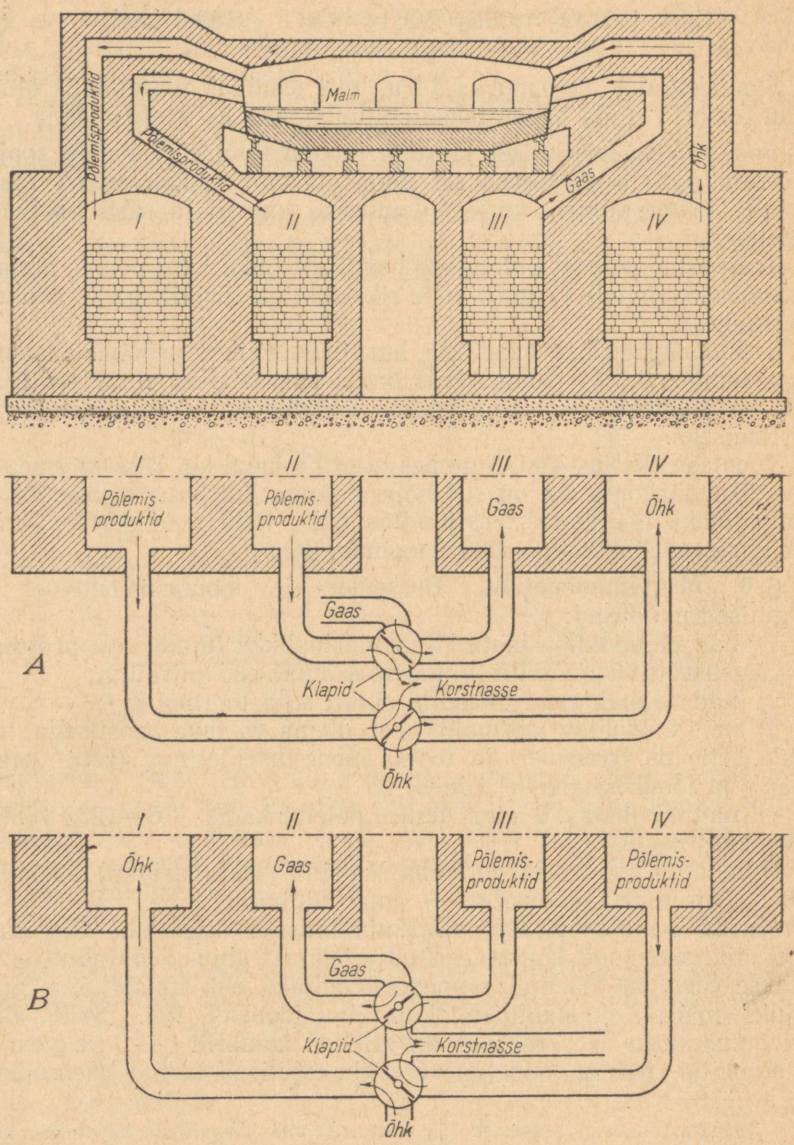
3) neis töödeldav toormalm peab olema vastava koostisega, mis peale selle on bessemer- ja toomasmenetlusel erinev (räni-, mangaani- ja fosforisisalduse suhtes);

4) nad põhjustavad suurt terase põlemiskadu — 8—12% võetud toormalmi kaalust.

Nimetatud puudustest on vaba Martin'i (loe: martään) menetlus (1865), nn. martäänmenetlus — „martäänimine".

Martin soovitas terase väljasulatamiseks kasutada Siemens'i (loe: siimens) poolt konstrueeritud erisugust ahju. Seda ahju nimetatakse Siemens-Martin'i regeneratiivahjuks ehk lihtsalt martäänahjuks, mis on skemaatiliselt kujutatud joonisel 124. Selle ahju iseloomustavaks iseärasuseks on erilised kambrid — r e g e n e r a a t o r i d, mis on täidetud võrestikukujuliselt laotud tulekindlate

[1] Seepärast asuvad bessemer- ja toomastsehhid kõrgahjude läheduses, kust vedel toormalm isesuguse kopaga kiiresti bessemer- või toomaskonverterisse toimetatakse.



Joon. 124. Siemens-Martin'i regeneratiivahju skeem. *A* — gaaside käik enne siibrite ümberlülitamist; *B* — gaaside käik peale siibrite ümberlülitamist.

kividega (et gaasid kihtidest läbi pääseksid). Ahju köetakse generaatorigaasiga.

Generaatorist saadud gaas soojeneb regeneraatori kambris *III* (joon. 124, *A*), seguneb kambris *IV* soojenenud õhuga ja põleb martäänahju sulatuskambris. Hõõguvkuumad põlemisgaasid lähevad regeneraatori kambritesse *I* ja *II* ning soojendades neid väljuvad korstna kaudu.

Martäänahjul on kaks paari regeneraatoreid — vasak- ja parempoolsed. Kumbki paar koosneb kahest kambrist, eraldi gaasi ja õhu soojendamiseks.

Sellal kui parempoolsed, eelnevalt juba soojendatud kambrid annavad soojust neid läbivatele gaasidele ja õhule, köetakse regeneraatori vasakut poolt kuumade põlemisgaasidega.

Umbes 30—40 minuti järel muudetakse gaaside liikumissuunda erilise siibri abil (joon. 124, *B*). Vahepeal jahtunud kambrid *III* ja *IV* hakkavad soojenema, kuna soojad kambrid *I* ja *II* soojendavad õhku ja gaasi.

Ahju sulatuskambrisse siseneva gaasi ja õhu temperatuuri on võimalik eelsoojendusel tõsta kuni 900—1000°-ni C. Selliselt eelsoojendatud gaasi ja õhu põlemisel tekib seal kuni 1800°-ne C temperatuur. Sellel temperatuuril sulab teras kergesti (puhta raua sulamistemperatuur on 1535° C, terase sulamistemperatuur on veidi madalam) ja kõik lisandid põlevad metallist välja.

Martäänahju sulamiskambri alumine osa on ehitatud paadikujulise vannina, mille põhi toetub malmplaatidele ja taladele.

Martäänahjus on võimalik teraseks töödelda nii vedelat toormalmi kui ka vanarauda ja rauajäätmeid.

Eristatakse kahte martäänmenetlust: 1) vanarauamenetlust ja 2) maagimenetlust. Mõnikord kasutatakse ka vanaraua-maagimenetlust.

1. Vanarauamenetlus lubab töödelda vanarauda ja rauajäätmeid [1]. Eelnevalt kuumaks köetud martäänahi täidetakse umbes 70% vanaraua ja 30% toormalmiga. Peale selle lisatakse täidisele räbustajana lupja. Kõigepealt sulab toormalm, mis umbes temperatuuril 1200° C lahustab raua. Sel viisil saadakse sula metall, mis sisaldab süsinikku, räni, mangaani ja teisi toormalmiga täidisesse viidud lisandeid. Täidise sulamisel oksüdeerub osa rauast õhuhapniku toimel, mida juhitakse ahju. Tekib tagi.

Peale sulamist algab lisandite oksüdeerumine. Raua oksüüdid, puutudes sulanud metallis kokku hapniku suhtes aktiivsemate elementide — räni ja mangaaniga, annavad neile hapniku ära. Sealjuures redutseerub raud, kuna räni ja mangaan oksüdeeruvad. Lisandatud kaltsiumoksüüd ja tekkinud mangaan(II)oksüüd moodustavad SiO_2-ga räbu, mis tõuseb sula metalli pinnale ja kaitseb teda oksüdeerumise eest. Seejärel oksüdeerub süsinik. Sulatamise lõpul, enne valmis terase väljalaskmist, tuleb selle temperatuur alandada (et ära hoida terase oksüdeerumist metalli väljalaskmisel).

Vanarauamenetlust kasutatakse selliste tööstuskeskuste martääntehastes, millede kasutada on küllaldased vanaraua ja rauajäätmete hulgad.

2. Maagimenetlust kasutatakse suurtes metallurgiatehastes, milledel on oma kõrgahjutsehh.

Maagimenetlusel kasutatakse toormalmi lisandite oksüdeerimiseks puhtas rauamaagis (Fe_2O_3) leiduvat hapnikku. Täidis koosneb 80—85%-st toormalmist

[1] Martäänmenetlus tekkis vajadusest ära kasutada suuri rauajäätmete hulki, mis seisid kasutamata.

ja 15—20%-st rauamaagist. Maagi hapnik oksüdeerib süsiniku süsinikoksüüdiks, räni — ränidioksüüdiks, mangaani — mangaan(II)oksüüdiks. CO eraldub lahkgaasidega. Oksüüdid SiO_2 ja MnO moodustavad räbu, kuna maagist redutseerunud raud annab kaalu juurdekasvu, s. o. suurendab toormalmi sulatamisel saadavat metallihulka.

Maagimenetlusel toimub terase saamine kiiremini kui vanarauamenetlusel. See on tema paremuseks. Peale selle läheb vanarauamenetlusel 4—5% metalli kaduma, kuna maagimenetlus annab 4—6% lisametalli. Maagimenetlusega toodetakse 75% maailma martäänterasest.

Martäänahjus kestab terase saamine toormalmist 3—6 tundi, mis võimaldab protsessi reguleerida ja toota soovitud koostisega terast.

Martäänteras on kõrgema kvaliteediga kui bessemer- ja toomasteras. Oma ühtluse ja puhtuse tõttu on martäänteras heaks lähtematerjaliks vastutavate metalltoodete valmistamisel.

Martäänmenetlusel on võimalik saada ka kvaliteetteraseid. Selleks lisatakse ahju enne sula metalli väljalaskmist ferrokroomi, niklit või teisi lisandeid.

§ 10. Elekterteras. Tänapäeval saadakse enamik kõrgeväärtuslikest terastest nende väljasulatamisel mitmesuguse ehitusega elektriahjudest. Väga levinud on varem mainitud Héroult' (loe: eruu) ahi. Olenevalt vooderdise iseloomust eristatakse aluselisi ja happelisi elektriahje. Kõrgeväärtuslikke teraseid valmistatakse aluselise vooderdisega ahjudes, sest nendes on metallist kerge kõrvaldada väävlit ja fosforit (happelise vooderdisega ahje kasutatakse peamiselt terasvalamite jaoks). Elektriahi täidetakse eriava kaudu, mis siis hoolikalt suletakse (terase väljasulatamisel ei tohi ahju sattuda õhku ega soojus ahjust lahkuda). Lisandid (Si, Mn ja P) oksüdeeruvad täidisele lisandatud rauamaagi hapniku toimel.

Terase väljasulatamine elektriahjudes kulgeb kahes järgus.

Esimene järk on oksüdeeriv. Maagi hapniku toimel oksüdeerunud lisandid Si, Mn ja P lähevad üle räbusse; CO eraldub gaasina. Lisandite oksüdeerumise protsess satub tavaliselt ühte täidise sulamisega: täidise sulamise lõpuks on kõik lisandid oksüdeerunud ja üle läinud räbusse. Peale metalli sulamist lülitatakse vool välja ja kallutades elektriahju valatakse esimene räbu ära. Sellega lõpebki sulatamise esimene järk.

Teine järk on redutseeriv. Peale esimese räbu kõrvaldamist jäävad terasesse ainult raud(II)oksüüd (FeO) ja väävel raud(II)sulfiidi (FeS) näol, mis on lahustunud metallis (FeO ja FeS on kahjulikud lisandid, mis alandavad järsult terase kvaliteeti, olles selle punarabeduse põhjustajateks).

Raua desoksüdeerimiseks ja väävli kõrvaldamiseks on tingimata tarvilik kõrge temperatuur (1500—1600° C) ja suure hulga kaltsiumoksüüdi olemasolu räbus. Selle saavutamiseks puistatakse esimesest räbust vabastatud metallipinnale peenestatud koksi ja tekitatakse teist, nn. redutseerivat räbu. Selleks kasutatakse segu, mis koosneb kustutamata lubjast (CaO), vähesest liivast (SiO_2) ja tolmutaolisest koksist (C). Pärast seda lülitatakse vool sisse ja tõstetakse kiiresti täidise

temperatuur 1500—1600°-ni C. Kõrgel temperatuuril sulab teine räbu. Väävel moodustab kaltsiumsulfiidi ja süsinik desoksüdeerib metalli. Võrrandid:

$$FeS + CaO = CaS + FeO$$

$$FeO + C = Fe + CO\uparrow$$

Kaltsiumsulfiid on metallis lahustumatu ja läheb tervikuna räbusse üle. Sel teel on võimalik vähendada metalli väävlisisaldust kuni sajandikkude ja isegi tuhandikkude protsentideni.

Täiesti hapnikuvaba terase saamiseks tuleb teras kauemat aega ahjus hoida (1—3 tundi). Samaga võimaldatakse metalliga segunenud räbul eralduda metallist ja tõusta tema pinnale. Samal ajal lisatakse sulale metallile kõik terasele lisandatavad sulamid ja metallid (nikkel, kroom, volfram ja teised). Valmis teras valatakse ahju kallutamisel välja.

Elektriahjus on võimalik madala kvaliteediga terast (mis sisaldab väävlit ja fosforit) ümber sulatada mitmesuguse koostisega kõrgeväärtuslikuks teraseks. Elektriahje on lihtne käsitseda; sulamistemperatuur on voolu tugevusega kergesti reguleeritav. Tänu neile paremustele leiab elektriahi terase väljasulatamisel järjest suuremat kasutamist.

§ 11. Terase termiline töötlemine. Terase füüsiliste ja mehaaniliste omaduste parandamise eesmärgil t ö ö d e l d a k s e t e d a t e r m i l i s e l t, mis seisab metalli soojendamises ja jahutamises tingimustel, mis olenevad metalli koostisest, tema otstarbest ja eelnevast töötlemisest.

Termilisel töötlemisel paranevad terase mehaanilised ja tehnoloogilised omadused.

Terase termilise töötlemise mitmesugustest meetoditest nimetame tema lõõmutamist, karastamist ja noolutamist.

L õ õ m u t a m i n e on terase termilise töötlemise tähtsamaid operatsioone. Lõõmutamiseks soojendatakse terast kuni 900°-ni C ja kõrgema temperatuurini (olenevalt terase koostisest) ning lastakse ta siis aeglaselt ühes ahjuga jahtuda. Lõõmutamisel muutub terase struktuur ja ühes sellega muutuvad ka tema mehaanilised omadused. Lõõmutatud terasel on suurim pehmus, sitkus ja venivus. Tema füüsilised ja mehaanilised omadused ühtlustuvad kogu metalli massis. Lõõmutatud teras on hõlpsasti töödeldav, paremini karastatav jne.

K a r a s t a m i n e seisab terase soojendamises kuni 760—900°-ni C (olenevalt terase koostisest) ja sellele järgnevas kiires jahutamises, näiteks vees. Karastamine annab terastootele tugevust ja kõvadust.

Karastamise olemus seisab järgmises. Tuntakse mitut raua allotroopset teisendit, mida tähistatakse kreeka tähtedega α (alfa), β (beeta), γ (gamma) ja δ (delta). Iga allotroopne teisend on püsiv kindlas temperatuuri intervallis. α-raud on püsiv kuni 775°-ni C; ta on magnetiline ning ei moodusta süsinikuga tahket lahust. γ-raud on püsiv temperatuuri intervallis 910—1400° C; ta on mittemag-

netiline ning moodustab süsinikuga tahke lahuse, mida nimetatakse austeniidiks. Selline lahus võib sisaldada kuni 1,7% C.

Terase aeglasel jahtumisel laguneb austeniit α-rauaks ja tsementiidiks. Saadakse pehme ja sepistatav teras (nn. noolutatud teras). Selle terase füüsilised omadused sarnanevad põhiliselt α-raua omadega. Kiirel jahutamisel ei jõua austeniit laguneda ega moodustu tsementiit, vaid tekib vahepealne struktuur, nn. martensiit, mis on suure kõvadusega. Martensiidi kõvadusest ongi tingitud karastatud terase ülalnimetatud omadused.

Terase karastatavus suureneb tema süsinikusisaldusega. Alla 0,2%-lise süsinikusisaldusega teras ei karastu märgatavalt. Terase karastatavust ning läbikarastatavust tõstavad tunduvalt kroomi-, molübdeeni- ja volframilisandid ning eriti veel siis, kui nad esinevad nikli, mangaani ja vanaadiumiga legiteeritud terastes.

Noolutamine. Karastamisel tekivad terases järsu jahutamise tagajärjel sisepinged, mis teatud tingimustel võivad põhjustada toote mõranemist (karastusmõrad) või kaardumisi. Noolutamise ülesandeks on kõrvaldada sisepinged, vähendada terase kõvadust ning tõsta tema sitkust. Noolutamise otstarbel soojendatakse karastatud terastoode 100—650°-ni C ja siis jahutatakse enamvähem kiiresti.

Teras kaotab soojendamisel kuni 100°-ni C umbes 2,5% karastamisel omandatud kõvadusest, soojendamisel kuni 400°-ni C — umbes 70% ja soojendamisel kuni 600-ni C — umbes 97,5%.

Noolutamistemperatuur valitakse vastavalt terastoodete nõuetele. Tööriistu, milledelt nõutakse suurt kõvadust, noolutatakse madalal temperatuuril (100—250° C). Masinaehitusteraselt nõutakse seevastu suurimat sitkust ja maksimaalset löögitugevust. Sellist terast noolutatakse kõrgemal temperatuuril (400—600° C).

§ 12. Terase termokeemiline töötlemine. Mõningatelt terastoodetelt nõutakse kõva pealispinda ja pehmet südamikku. Niisugused tooted on vastupidavad kulumisele ja löökidele. Seda saavutatakse toodete termokeemilisel töötlemisel, mille all mõistetakse metalli kõiki termilisi töötlemisviise, mis põhjustavad toote pinnakihi keemilise koostise ja järelikult ka tema omaduste muutumist. Nimetame tähtsamaid terase termokeemilise töötlemise viise.

1. Tsementiitimine. Tsementiitimiseks nimetatakse süsinikusisalduse tõstmist toodete välispinnas. Teras, mis sisaldab süsinikku alla 0,2%, ei karastu. Tsementiitimisega on võimalik välispinna süsinikusisaldust tõsta kuni 0,7—0,9%-ni, kuid mitte kõrgemaks (tsementiiditud kiht muutub 0,9%-st suuremal süsinikusisaldusel liiga hapraks). Tsementiiditud detailid on karastatavad.

Tsementiiditavad esemed valmistatakse pehmest terasest süsinikusisaldusega alla 0,2%. Tsementiitimiseks ei kõlba suurema

süsinikusisaldusega terasest valmistatud detailid, sest nende südamik karastub kõvaks. Tsementiiditud kihi paksus kõigub 0,1—2,0 mm vahel.

Tsementiitimisele kuuluvad tooted, mis töötavad vahelduvate löökkoormuste all ja peavad olema vastupidavad kulumisele. Näiteks traktori hammasratta pehmest terasest valmistatud hambad kuluvad töötamisel väga kiiresti, kuna karastatud kõvast terasest valmistatuna nad murduvad. Aga kui need valmistada tsementiiditud välispinnaga pehmest terasest, rahuldavad nad neile esitatavaid nõudeid. Tsementiiditakse sahahõlmu, mitmesuguseid tööriistu, kolvisõrmi jne.

Tsementiiditava toote pind viiakse kokkupuutesse süsinikurikka ainega, nn. tsementiitimisseguga, ja soojendatakse siis temperatuurini, millel süsinik moodustab metalliga tahke lahuse (harilikult kuni 900—1000°-ni C). Tsementiitimisvahenditena kasutatakse kas tahkeid aineid (näiteks puidusõe ja karbonaatide segu), vedelikke (näiteks sulatatud kaaliumtsüaniidi — KCN) või gaase (näiteks süsinikoksüüdi — CO, metaani — CH_4 jt.). Laialt kasutatav ja odav tsementiitimisvahend on puidusüsi [1].

2. Azoteerimine. Azoteerimiseks nimetatakse terase välispinna rikastamist lämmastikuga. Azoteerimisel on sama ülesanne mis tsementiitimisel, s. o. kõva välispinna ja pehme (sitke) südamikuga toodete saamine.

Azoteeritavad tooted lihvitakse, karastatakse ja noolutatakse enne azoteerimist. Seejärel asetatakse tooted erilise konstruktsiooniga hermeetiliselt suletavasse elektriahju ja soojendatakse 20 tundi ja kauemgi temperatuuril 500—600° C ammoniaagi atmosfääris. Sel temperatuuril dissotsieerub ammoniaak järgmise võrrandi kohaselt:

$$2NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{atomaarne lämmastik}}{2N} + 3H_2$$

Eralduv atomaarne lämmastik difundeerub järk-järgult metalli välispinnasse ja moodustab seal rauaga väga kõvu keemilisi ühendeid — nitriide koostisega Fe_2N ja Fe_4N ning samuti AlN, CrN jne., kui azoteeritav teras sisaldab neid metalle (alumiinium suurendab toote välispinna kõvadust, kroom soodustab vastupidava ja küllalt sügava kihi saamist jne.). Azoteeritud kihi paksus on väike, ainult 0,1—0,65 mm.

Azoteeritud välispind on suure kõvaduse ja vastupidavusega, samuti ka hea korrosioonikindlusega niiskes õhus ja vees.

[1] Olgu öeldud, et toote tsementiitimisel ahjus söega temperatuuril 900° C saadakse ühetunnise soojendamise järel umbes 0,5 mm, kolmetunnise — umbes 1,5 mm ja kümnetunnise — umbes 2,5 mm paksune tsementiiditud kiht.

Azoteerimisel on mitmeid paremusi, võrreldes tsementiitimisega. Azoteeritud pindade kulumiskindlus on kuus korda suurem kui tsementiiditud pindadel. Azoteeritud pinna kõvadus on tunduvalt suurem kui tsementiiditud pinnal. Azoteeritud pindade kõvadus väheneb temperatuuridel üle 500° C, tsementiiditud pindadel aga juba alates 150°-st C. Peale selle on azoteeritud terased suurema korrosioonikindlusega kui tsementiiditud terased.

On avastatud katalüsaatoreid, mis kiirendavad azoteerumist. Nii tõstab näiteks aniliin azoteerumise kiirust 3—4-kordselt. Ka osutub lühiaegne ($1^1/_2$—2-tunnise kestusega) azoteerimine heaks mustade metallide korrosioonikaitse vahendiks, mida ei kasutata mitte ainult eriteraste, vaid ka harilikkude süsinikteraste puhul. Paljudel juhtudel azoteerimine asendab nikeldamist, tsinkimist ja samuti mittemetalliilisi katteid (värvimist, lakkimist, fosfateerimist jne.).

Azoteerimisele kuuluvad need tooted, mis peavad olema väga kõvad, vastupidavad kulumisele, korrosioonikindlad ja vastupidavad vahelduvatele pingetele (s. o. materjaliväsimusele). Azoteerimist kasutatakse laialdaselt auto-traktoritööstuses, tööriistade tööstuses jne. Azoteeritakse traktorite ja autode väntvõlle, kepse, hammasrattaid, pukse, silindreid, kolvisõrmi ja rida peentooteid. Väga otstarbekohane on azoteerida täpsusmõõteriistu, kaliibreid ja muid seesuguseid tooteid, sest azoteerimisel mõõted ei muutu. Mõnikord teostatakse ka toote osalist, s. o. ainult vastutavate pinnaosade azoteerimist või tsementiitimist.

3. T s ü a n e e r i m i n e on terastoodete välispinna üheaegne rikastamine süsiniku ja lämmastikuga. Et ta hõlmab nii tsementiitimist kui ka azoteerimist, siis nimetatakse teda mõnikord ka n i t r o t s e m e n t i i t i m i s e k s.

Tsüaneerimise olemus seisab selles, et kõrgel temperatuuril difundeeruvad üheaegselt nii süsinik kui ka lämmastik terastoote välispinda. Tekib õhuke tsüaneeritud kiht, mis on rikas raua ja teiste selle terase koostisse kuuluvate metallide (kroomi, volframi jne.) karbiidide ja nitriidide poolest. Selle tulemusena saadakse peale toote karastamist ühtlaselt õhuke (0,1—0,2 mm), kuid väga kõva kiht, mis hästi kaitseb metalli korrodeerumise eest. Toote kulumiskindlus suureneb $1^1/_2$—4-kordselt, mis on eriti tähtis kiirlõiketeraste puhul.

Tsüaneerimine leiab üha suuremat kasutamist autode hammasrataste ja mitmesuguste väikeste detailide välispinna töötlemisel.

Tsüaneerimist teostatakse toodete kastmisega naatriumtsüaniidi ja teiste soolade ($NaCN + NaCl + NaCO_3$) sulatatud segusse. Vannis küllastub terase välispind süsiniku ja lämmastikuga. Tsüaneeritakse ka gaasilises keskkonnas (hermeetiliselt suletavates ahjudes). Tsüaneerimisvahendiks on sel puhul ammoniaagi segu süsinikoksüüdi ja süsivesinikega. Nimetatud gaasid lagunevad kõrgel temperatuuril, eraldades sel puhul süsinikku ja lämmastikku, mille tulemusena toimub ahjus metalli üheaegne energiline tsementiitimine ja azoteerimine. Gaasiline tsüaneerimine on vedelast kasulikum, sest selle juures ei kasutata mürgiseid tsüaanisoolasid ja menetlus on otstarbekohasem massilisel tootmisel. Seetõttu kasutatakse gaasilist tsüaneerimist viimasel ajal väga laialdaselt, eriti autotööstuses.

Et NaCN ei ole vastupidav pikaldasele soojendamisele kõrgel temperatuuril, asendatakse ta tsüaneerimisel mõnikord kaltsiumtsüaanamiidiga.

Üksikute toodete tsüaneerimiseks mittetööstuslikes tingimustes kasutatakse kollast veresoola [$K_4Fe(CN)_6$]. Selle soola pulber puistatakse soojendatud toote pinnale. Sool sulab ja moodustab pinnal vedela kihi. Elemendid C ja N difundeeruvad välispinnalt metallisse ja tsüaneerivad teda.

4. Termokroomimine toimub toodete soojendamisel kroomisoolade ($CrCl_2$ ja $CrCl_3$) aurudes või sulatatud soolade (näiteks sulatatud NaCl-i, millele on lisandatud kroomkloriide, ferrokroomi või metallilist kroomi) keskkonnas [1]. Raud tõrjub kõrgel temperatuuril kroomi tema sooladest välja:

$$CrCl_2 + Fe = Cr + FeCl_2 \text{ ja } CrCl_3 + Fe = Cr + FeCl_3$$

Eralduv kroom tungib pinnalt töödeldavasse metalli. Sel puhul saadud katted erinevad elektrolüütilistest selle poolest, et neil puudub järsk piir kroomi ja raua vahel, sest siin täheldatakse järkjärgulist kroomi kontsentratsiooni langust toote välispinnalt selle sügavusse (moodustub difuusne kroomikiht). Välispinna kroomi kontsentratsioon ja tema osakeste sissetungimise sügavus olenevad temperatuurist ja kroomimise kestusest (väliskiht sisaldab tavaliselt 40—50% Cr, kusjuures difuusse kihi paksus on 0,1—0,3 mm).

Kroomitud toote välispind on umbes 10 korda kõvem tema südamikust. Termokroomitud toodete välispind on mehaaniliselt tugev ja korrosioonikindel. Termokroomitud teras läheneb omadustelt parimatele roostevabade teraste sortidele, mis aga vajavad valmistamiseks mitu korda rohkem kallist kroomi. See soodustab difuusse termokroomimise laialdast kasutamist mustade metallide korrosioonikaitsel ning tugeva ja vastupidava väliskihi moodustamisel.

Teistest termokeemilistest menetlustest nimetame aliteerimist ja silitseerimist. Aliteerimine on toote välispinna rikastamine difuusse alumiiniumikihiga, mille tõttu tooted omandavad suure soojusekindluse (kasutatavad töödeks ahju atmosfääris). Silitseerimine on välispinna „tsementiitimine" räniga. Ta annab metallile suure kulumiskindluse ja teeb ta vastupidavaks hapete (väävel-, lämmastik-, sool- jt. hapete) korrodeerivale toimele.

§ 13. Harilik süsinikteras. Süsinikterase koostisse kuuluvad süsinik, mangaan, räni, fosfor ja väävel. Igaüks neist elementidest mõjustab terase omadusi. Väävel ja fosfor on terases kahjulikud lisandid, sest nad vähendavad tema tugevust; fosfor põhjustab

[1] On võimalik kasutada ka pulbritaolist massi (mis sisaldab peenestatud metallilist kroomi ja ferrokroomi).

terase külmrabedust, väävel — punarabedust. Seepärast peab terase fosfori- ja väävlisisaldus olema minimaalne. Hapnik on terases väga kahjulik lisand. Ta moodustab terases raud(II)oksüüdi (FeO), mis rikub terase mehaanilisi omadusi. Seepärast tuleb terase väljasulatamisel hapnik peaaegu täielikult kõrvaldada, mida saavutatakse metalli desoksüdeerimisega. Nagu süsinik, nii tõstab ka mangaan terase mehaanilisi omadusi, sest tekkinud mangaankarbiid (Mn_3C) suurendab terase kõvadust. Peale selle vähendab mangaan väävli kahjulikku mõju, sest ta moodustab sellega mangaan(II)sulfiidi (MnS). Räni alandab veidi terase löögisitkust, kuid mõjub soodustavalt tema karastatavusele.

Terase peamised omadused aga olenevad tema süsinikusisaldusest. Mida suurem on terase süsinikusisaldus, seda kõvem ta on, seda paremini ta karastub, vähenevad aga tema sitkus ja löögitugevus.

§ 14. Raud ja tema ühendid. Raud on kaheksanda rühma tähtsaim element. Raua aatomstruktuuri väljendab skeem:

+26 | 2) 8) 14) 2)

Kahe elektroni olemasolu aatomi väliskihis määrab raua metallilise iseloomu. Levinumates ühendites on raud positiivselt kaheja kolmevalentne. Raud(II)oksüüd (FeO) ja temale vastav raud(II)hüdroksüüd [$Fe(OH)_2$] on aluselise iseloomuga. Raud(III)oksüüd (Fe_2O_3) ja temale vastav raud(III)hüdroksüüd [$Fe(OH)_3$] on amfoteerse iseloomuga. Temale vastavad rauashape ($HFeO_2$) ja selle soolad ferritid, näiteks $NaFeO_2$ — naatriumferrit.

Kuuevalentsele rauale vastavad oksüüd FeO_3 (raudhappe anhüdriid) ja H_2FeO_4 — raudhape. Raudhapet tuntakse ainult tema soolade näol, mida nimetatakse ferraatideks, näiteks $BaFeO_4 \cdot H_2O$ — baariumferraat. Kõik ferraadid on tugevad oksüdeerijad.

Tuntakse 4 raua isotoopi aatomkaaluga 56, 54, 57 ja 58, mis esinevad järgmistes vahekordades: 180 : 13 : 6 : 1. Raua plejaadi keskmine aatomkaal on 55,85, mis leitakse katseliselt.

On kaunis raske saada puhast rauda. Kõige puhtamad tehnilise raua sordid on nn. rootsi raud ja armkoraud, mis sisaldavad lisandeid (C, Si, Mn, P, S) sajandikes ja tuhandikes protsentides. Eriti puhast rauda saadakse elektrolüüsil ühes ümbersulatamisega vaakuumis. Puhas raud on suure korrosioonikindlusega, suure elektrijuhtivusega (kahekordne võrreldes tavalise rauaga), hea plastilisusega ja parimate magnetiliste omadustega. Puhta raua erikaal on 7,9, sulamistemperatuur 1535° C ja keemistemperatuur 2880° C.

Raud esineb neljas allotroopses modifikatsioonis, mida tähistatakse α-, β-, γ- ja δ-rauana ja mis on püsivad järgmistes temperatuuri intervallides: α-raud: madalatest temperatuuridest kuni 775°-ni C; β-raud: 775—910°-ni C; γ-raud: 910—1400°-ni C; δ-raud: 1400—1535°-ni C.

Üleminekuga ühest modifikatsioonist teise muutuvad ka raua füüsilised omadused: soojusemahtuvus, erikaal, elektrijuhtivus jt. α- ja β-raua üleminekul γ-rauaks täheldatakse erikaalu suurenemist (α-raua erikaal on 7,9 g/cm^3, kuna γ-raua erikaal on umbes 8,1 g/cm^3). Üleminekuga γ-rauaks kaasub ka kristallstruktuuri muutumine: α-raual on ruumtsentreeritud kuubiline ruumvõre, kuna γ-raual on tahktsentreeritud kuubiline kristallvõre (joon. 94 ja 95).

Raua allotroopsete teisendite omaduste ja nende ülemineku tingimuste tundmine on suure tähtsusega terase tehnoloogias ja tema termilisel töötlemisel (näiteks karastamisel, vt. lk. 539).

Raud moodustab rea ühendeid hapnikuga, lämmastikuga, süsinikuga, fosforiga, väävliga ja teiste elementidega. Ta annab mitmete metallidega sulameid (mõningatel juhtudel moodustab ta keemilisi ühendeid).

Raud moodustab kaks rida ühendeid, mis vastavad kahele tähtsamale oksüüdile — raud(II)oksüüdile (FeO) ja raud(III)oksüüdile (Fe_2O_3) ning nendele vastavatele hüdroksüüdidele — raud(II)-hüdroksüüdile [$Fe(OH)_2$] ja raud(III)hüdroksüüdile [$Fe(OH)_3$].

Raud(II)oksüüdi soolad (mis sisaldavad positiivselt kahevalentset rauda) on $FeCl_2$, $FeSO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$ jne.

Raud(III)oksüüdi soolad (mis sisaldavad positiivselt kolmevalentset rauda) on $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FePO_4$ jne.

Tähtsamatest rauaühenditest nimetame järgmisi: raud(II)sulfaat ehk rauavitriol ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) on kahvaturoheli-sed kristallid, mis lahustuvad vees; raud(III)kloriid ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) on tumekollane hügroskoopne aine. Raua tsüaanühendid on kaaliumheksatsüaanoferraat(II) (kollane veresool) — $K_4[Fe(CN)_6]$ ja kaaliumheksatsüaanoferraat(III) (punane veresool) — $K_3[Fe(CN)_6]$. Need on nimetatud lk. 394.

§ 15. Nikkel ja koobalt. Nikkel ja koobalt on hõbevalged metallid. Nad moodustavad oksüüde NiO ja CoO, kuid samuti ka Ni_2O_3 ja Co_2O_3.

Soolades on koobalt ja nikkel tavaliselt kahevalentsed. Koobaltisoolade lahused on roosa värvusega. Kristallvett sisaldavad koobaltisoolad on punakasvioletse värvusega. Vabanedes veest muutuvad nad siniseks. Koobalt moodustab suure hulga keerulise koostisega ühendeid, nn. kompleksühendeid, näiteks $Na_3[Co(NO_2)_6]$ — naatriumkoobaltnitrit ja rida teisi.

Nikkel ei oksüdeeru harilikul temperatuuril õhuhapniku toimel; seepärast kaetakse temaga teisi metalle (nikeldamine). Nikkel

kuulub paljude sulamite koostisse, millest valmistatakse nõusid ja münte ning mürskude ja kuulide kesti. Elektrotehnikas kasutatakse nikli sulameid — nikeliini, konstantaani, nikroomi jt. — elektriplii-tide, elektrisoojendajate, reostaatide jne. valmistamisel (vt. lk. 437 ja 546). Pihustatud niklit kasutatakse katalüsaatorina paljudes reaktsioonides.

N i k k e l (III) o k s ü ü d i kasutatakse leelis- ehk raudnikkel-akude valmistamisel (leiutatud Edisoni poolt) [1]. Laetud akus on katoodiks kokkupressitud rauapulber, anoodiks — vett sisaldav nik-kel(III)oksüüd. Elektrolüüdiks on 30%-line KOH lahus.

Aku laadumist ja tühjenemist võib avaldada järgmise võrrandiga:

$$Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadumine}}{\rightleftarrows}} Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O$$

Raudnikkelaku elektromotoorne jõud on 1,3 V.

§ 16. Plaatinametallid. P l a a t i n a (Pt) on hõbevalge tao-tav metall. Erikaal 21,5, sulamistemperatuur 1773° C, keemistem-peratuur 4300° C. Leidub looduses ehedalt, kuid harva puhtana, sest ta sisaldab teiste kaheksanda rühma metallide — iriidiumi, pal-laadiumi jne. lisandeid.

NSV Liidu plaatina-leiukohad asetsevad Uuralis. Plaatina on väga vastupidav oksüdeerumisele; ta ei oksüdeeru isegi tugeval soo-jendamisel. Plaatina ei lahustu hapetes. Teda lahustab ainult kuningvesi, moodustades heksakloroplaatina(IV)happe, mis eraldub lahusest kristallidena koostisega $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Selle happe soolasid nimetatakse k l o r o p l a t i n a a t i d e k s. Kaaliumklоro-platinaat, $K_2[PtCl_6]$, on üks vähestest raskesti lahustuvatest kaa-liumisooladest. Seetõttu kasutatakse teda analüütilises keemias kaaliumi tõestamiseks ja samuti kaaliumi kvantitatiivseks määra-miseks väetusainetes ja teistes kaaliumi sisaldavates ainetes. Plaa-tinat kasutatakse tema raskesti sulavuse ja mitmesuguste keemiliste reaktiivide toimele suure vastupidavuse tõttu laboratooriumi-apara-tuuri, -tiiglite, -kausside jne. valmistamiseks. Plaatina on tehnikas suure tähtsusega katalüsaator (väävelhappe tootmisel kontakt-menetlusel, ammoniaagi oksüdeerimisel jne.). Ammooniumklоro-platinaadi $[(NH_4)_2PtCl_6]$ kuumutamisel saadakse plaatinavamm; poorse massina on see väga suure pindalaga, mis on väga tähtis plaatina kasutamisel katalüüsil. Plaatina moodustab kaks rida ühen-deid, milledes ta on positiivselt kahe- ja neljavalentne:

[1] Võrreldes seatinaakuga etendab raud urbse seatina ja nikkel(III)oksüüd sea-tina(IV)oksüüdi osa.

I rida:	PtO plaatina(II)-oksüüd	$Pt(OH)_2$ plaatina(II)-hüdroksüüd	$PtCl_2$ plaatina(II)-kloriid
II rida:	PtO_2 plaatina(IV)-oksüüd	$Pt(OH)_4$ plaatina(IV)-hüdroksüüd	$PtCl_4$ plaatina(IV)-kloriid

Plaatina(IV)hüdroksüüdil on peale leeliseste omaduste veel selgelt avalduvad happelised omadused (reageerib nii hapetega kui ka leelistega, andes soolasid).

Omadustelt on plaatinaga sarnased veel 5 metalli: ruteenium (Ru), roodium (Rh), pallaadium (Pd), osmium (Os) ja iriidium (Ir). Looduses esinevad nad tavaliselt koos plaatinaga, millest on tingitud ka nende nimetus p l a a t i n a m e t a l l i d.

Suure vastupidavuse tõttu hapete toimele leiab iriidium plaatinasulamina kasutamist elektrisoojendajate ja keemias tarvitatavate nõude valmistamisel. Pallaadium on võimeline adsorbeerima tohutuid vesinikuhulki.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tähtsamad rauamaagid. Kirjutada nende valemid.
2. Kirjutada kõrgahjus kulgevate põhiliste keemiliste reaktsioonide võrrandid.
3. Mis on käsnataoline raud? Nimetada tema tekkimise tingimused kõrgahjus.
4. Nimetada kõrgahju toorained. Mis osa on kütusel ja räbustajatel?
5. Mis on malmi tsementiitimine?
6. Milles seisab räbu tekkimise keemiline iseloom?
7. Mis on malm? Missuguseid malmisorte tuntakse? Milles seisab iga liigi erisus? Mille poolest erineb põhiliselt malm terasest?
8. Väävli- ja fosforilisandi mõju metallile? On nad kahjulikud või kasulikud?
9. Kirjeldada lühidalt bessemermenetlust. Kas selle menetlusega kõrvaldub maagist fosfor? Konverteri vooderdise mõju osa bessemermenetlusel?
10. Milles seisab toomasmenetluse erisus võrreldes bessemermenetlusega? Kuidas toimub fosfori kõrvaldamine metallist toomasmenetlusel?
11. Martäänmenetluse eelised ja puudused. Regeneraatorahju põhimõte.
12. Milles erineb maagimenetlus vanarauamenetlusest?
13. Elektrilise väljasulatamise olemus ja eelised.
14. Nimetada terase termilise töötlemise põhiprotsessid.
15. Terase karastamise ja noolutamise olemus.
16. Mis on terase tsementiitimine? Kuidas toimub tsementiitimine? Selle ülesanne? Missuguseid tooteid noolutatakse?
17. Nimetada lühidalt terase azoteerimise, tsüaneerimise ja aliteerimise olemus. Kuidas mõjuvad need menetlused terastoodete a) välispinna kõvadusele, b) korrosioonikindlusele?

Tähtsamad elemendid.

Elemendid		Aatomkaal (h.-ü.)		Sagedamini esinev valents
Nimetus	Tähis	täpne	ümardatud	
Lämmastik	N	14,008	14	−3, +3, +5
Alumiinium	Al	26,97	27	+3
Argoon	Ar	39,944	40	0
Baarium	Ba	137,36	137	+2
Boor	B	10,82	11	+3
Broom	Br	79,916	80	−1, +1, +5
Vismut	Bi	209,0	209	+3, +5, (−3)
Vesinik	H	1,008	1	+1, (−1)
Heelium	He	4,003	4	0
Raud	Fe	55,85	56	+2, +3
Kuld	Au	197,2	197	+1, +3
Jood	J	126,92	127	−1, +5, +7
Kaalium	K	39,096	39	+1
Kaltsium	Ca	40,08	40	+2
Hapnik	O	16,000	16	−2
Koobalt	Co	58,94	59	+2, (+3)
Räni	Si	28,06	28	+4, −4
Liitium	Li	6,940	7	+1
Magneesium	Mg	24,32	24	+2
Mangaan	Mn	54,93	55	+2, +3, +4, +6, +7
Vask	Cu	63,57	64	+1, +2
Arseen	As	74,91	75	−3, +3, +5
Naatrium	Na	22,997	23	+1
Nikkel	Ni	58,69	59	+2, (+3)
Tina	Sn	118,7	119	+2, +4
Plaatina	Pt	195,23	195	+2, +4
Elavhõbe	Hg	200,61	200	+1, +2
Seatina	Pb	207,21	207	+2, +4
Seleen	Se	78,96	79	−2, +4, +6
Hõbe	Ag	107,88	108	+1
Väävel	S	32,06	32	−2, +4, +6
Strontsium	Sr	87,63	88	+2
Antimon	Sb	121,76	122	−3, +3, +5
Süsinik	C	12,01	12	−4, +4
Fosfor	P	30,98	31	−3, +3, +5
Fluor	F	19,00	19	−1
Kloor	Cl	35,457	35,5	−1, +1, +5, +7
Kroom	Cr	52,01	52	+3, +6
Tsink	Zn	65,38	65	+2
Radikaalid				
Ammoonium	NH_4	18,04	18	+1
Fosfoonium	PH_4	35,012	35	+1
Hüdroksüül	OH'	17,008	17	−1

Tähtsamad happejäägid (radikaalid).

Happejäägid (radikaalid)		Kaal (h.-ü.)		Valents
Iooni nimetus	Iooni valem	täpne	ümardatud	
Fluoriid	F'	19,007	19	—1
Kloriid	Cl'	35,457	35,5	—1
Kloraat	ClO_3'	83,457	83,5	—1
Perkloraat	ClO_4'	99,457	99,5	—1
Bromiid	Br'	79,916	80	—1
Bromaat	BrO_3'	127,916	128	—1
Jodiid	J'	126,92	127	—1
Jodaat	JO_3'	174,92	175	—1
Sulfiid	S''	32,06	32	—2
Bisulfiid	HS'	33,0678	33	—1
Sulfit	SO_3''	80,06	80	—2
Bisulfit	HSO_3'	81,0678	81	—1
Sulfaat	SO_4''	96,06	96	—2
Bisulfaat	HSO_4'	97,0678	97	—1
Pürosulfaat	S_2O_7''	176,12	176	—2
Tiosulfaat	S_2O_3''	112,12	112	—2
Kromaat	CrO_4''	116,01	116	—2
Bikromaat	Cr_2O_7''	216,02	216	—2
Nitrit	NO_2'	46,008	46	—1
Nitraat	NO_3'	62,008	62	—1
Fosfaat (orto-)	PO_4'''	95,02	95	—3
Vesinikfosfaat	HPO_4''	96,0278	96	—2
Divesinikfosfaat	H_2PO_4'	97,0356	97	—1
Metafosfaat	PO_3'	79,02	79	—1
Pürofosfaat	P_2O_7''''	174,04	174	—4
Divesinikpürofosfaat	$H_2P_2O_7''$	176,0556	176	—2
Arsenitt	AsO_3'''	122,91	123	—3
Arsenaat	AsO_4'''	138,91	139	—3
Karbonaat	CO_3''	60,0	60	—2
Vesinikkarbonaat	HCO_3'	61,0078	61	—1
Tsüaniid	CN'	26,008	26	—1
Tsüanaat	OCN'	42,008	42	—1
Rodaniid	CNS'	58,068	58	—1
Silikaat	SiO_3''	76,06	76	—2
Fluorsilikaat	SiF_6''	142,06	142	—2
Aluminaat (orto-)	AlO_3'''	74,97	75	—3
Aluminaat (meta-)	AlO_2'	58,97	59	—1
Plumbit	PbO_2''	239,22	239	—2
Plumbaat	PbO_3''	255,22	255	—2
Stannit	SnO_2''	150,70	151	—2
Stannaat	SnO_3''	166,70	167	—2
Heksatsüaanoferraat(II)	$Fe(CN)_6''''$	211,888	212	—4
Heksatsüaanoferraat(III)	$Fe(CN)_6'''$	211,888	212	—3
Boraat	BO_3'''	58,82	59	—3
Tsinkaat	ZnO_2''	97,38	97	—2
Kloroplatinaat	$PtCl_6''$	407,972	408	—2
Atsetaat	$C_2H_3O_2'$	59,0234	59	—1
Oksalaat	C_2O_4''	88,00	88	—2

Ülesannete vastused*.

II peatükk.

6. 80 kg Hg; 20 g-aatomit S. **13.** 0,71 g (täpsemalt katsest 0,7168 g). **14.** 3,4. **15.** 229,6 l. **16.** 388,6 l. **17.** 165,7 at. **18.** —97,4° C. **19.** 58. **20.** 14,5.

III peatükk.

3. 30 g-aatomit S ehk 960 g. **4.** 560 g N. **5.** 182,2 kg $NaNO_3$, 141,4 kg $(NH_4)_2SO_4$, 85,7 kg $CaCN_2$, 64,3 kg $CO(NH_2)_2$, 141,4 kg $(NH_4)_2HPO_4$. **6.** K_2SO_4. **7.** a) 29,25 g NaCl; b) 8,96 l CO_2; c) 178,5 g $BaSO_4$; d) 6,8 l O_2. **8.** P_2O_3. **9.** C_2H_4. **10.** 34,6 l. **11.** 19,91 l.

IV peatükk.

6. 6,72 l ehk 9,6 g. **14.** a) 390 g; b) 58 g. **17.** 725 250 kcal.

VI peatükk.

10. 6. **11.** 11,5 g. **12.** 163 kg. **13.** a) kergem; b) raskem; c) raskem. **15.** 9,9 l.

VII peatükk.

4. 1,8 kg. **8.** a) 461,5 g; b) 500 g; c) 958 g. **9.** 1,2 g. **10.** 36%. **11.** 37%. **12.** $x = 7$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. **13.** 1,36 kg. **14.** 428 g.

VIII peatükk.

18. +3 ja +5. **19.** c) Mg_3N_2; NH_3; N_2O_3; N_2O_5; d) NaF, FeF_2, FeF_3; e) $FeCl_2$; $FeCl_3$.

IX peatükk.

20. Äädikhape [$HC_2H_3O_2$], ühealuseline. **22.** As +5; B +3; Cr +6; Mn +7. **23.** P_2O_5; Cl_2O_7; CrO_3; Mn_2O_7. **24.** Halogeenhapped ei anna anhüdriide. **27.** B_4O_7 —2; $H_2Sb_2O_7$ —2; CrO_4 —2; H_2AsO_4 —1; S_2O_7 —2; MnO_4 —1. **28.** b) alumiiniumhüdrofosfaat [$Al_2(HPO_4)_3$]. **29.** FeJ_2 — raud(II)jodiid; FeJ_3 — raud(III)jodiid; $Fe(ClO_4)_3$ — raud(III)perkloraat; Cu_3PO_4 — vask(I)fosfaat; $Cu_3(PO_4)_2$ — vask(II)fosfaat; CuH_2PO_4 — vask(I)dihüdrofosfaat; $Cu(H_2PO_4)_2$ — vask(II)dihüdrofosfaat. **32.** $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$ (reaktsioon ei ole pöörduv).

X peatükk.

1. g-ekvivalent $Fe(OH)_2$ — 45 g; g-ekvivalent $Fe(OH)_3$ — 35,6 g. **4.** 7,35 g. **5.** 1225 g alghappest, ülejäänu — vesi. **8.** 2,6 at. **9.** 2,2 at. **14.** —4,4° C. **15.** 86. **16.** 100,075° C.

---

* Vastused on koostatud assistent J. K. Tšekajeva poolt.

XI peatükk.

4. a) 1,118 mg; b) 107,88 g Ag. **6.** ~ 4,7 g Cu. **7.** 15 min. 32 sek.

XII peatükk.

8. 100,75 kg.

XIV peatükk.

20. 82 prootonit, 126 neutronit; 82 elektroni, mis asetsevad kihtidel järgmiselt: 2, 8, 18, 32, 18, 4 (VI perioodi element — aatomil on 6 elektronkihti).

XV peatükk.

10. ~ 818 kg. **14.** a) $S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$; b) $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$; c) $3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$; d) $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$; e) $S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$; $C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$; f) $10KJ + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5J_2 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$; g) $6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$; h) $6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$. **16.** $NH_4OH + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + H_2O$; $2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

XVI peatükk.

8. 65,5%. **9.** 24,7%. **11.** 48,3%.

XVII peatükk.

17. 19,6° karedust. **22.** a) +5,8 kcal; b) 179,5 kcal.

XVIII ja XIX peatükk.

6. 46,59%. **7.** $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ehk $H_4Al_2Si_2O_9$. **8.** 3,17 t soodat, 2,9 t kriiti ja 26,99 t liiva. **11.** 2,28.

XXII peatükk.

25. a) $3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3S + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$; b) $6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$; c) $6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$. **29.** a) $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$; b) $10KJ + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5J_2 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$; c) $16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$; d) $5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.

Sisukord.

I peatükk.

Lk.

Keemia põhimõisted ja -seadused . . . . . 3—24
§ 1. Keemia aine — 3. § 2. Keemia ja keemiatööstus — 6. § 3. Keemia põhimeetodid — 8. § 4. Mehaaniline segu ja keemiline ühend — 9. § 5. Lagunemisreaktsioonid — 10. § 6. Asendusreaktsioon — 11. § 7. Keemiiste reaktsioonide tekkimise tingimused — 11. § 8. Liht- ja liitained — 12. § 9. Elemendi mõiste — 14. § 10. Sünteesi- ja analüüsimeetod. Elementide levik — 14. § 11. Mateeria jäävuse seadus — 17. § 12. Energia jäävuse ja muundumise seadus — 19. § 13. Keemiliste ühendite koostise püsivuse seadus — 22. § 14. Keemiliselt puhta aine mõiste — 23.

Laboratoorsed tööd 25
1. töö. Mehaaniline segu ja keemiline ühend 25
2. töö. Lagunemisreaktsioon 26
3. töö. Asendusreaktsioon 27

Küsimusi 27

II peatükk.

Atomistlik-molekulaarne teooria . . . . . 28—47
§ 1. Mateeria diskreetsus ja pidevus — 28. § 2. Molekulaar-kineetiline teooria — 31. § 3. Molekulid ja aatomid — 35. § 4. Keemilised nähtused atomistlik-molekulaarse teooria seisukohalt — 36. § 5. Aatomkaal ja gramm-aatom — 37. § 6. Molekulkaal ja gramm-molekul — 39. § 7. Ruumalade suhete seadus — 40. § 8. Avogadro seadus — 40. § 9. Gramm-molekulaarne (molaarne) gaasi ruumala — 43. § 10. Clapeyroni võrrand — 44.

Küsimusi ja ülesandeid 47

III peatükk.

Keemiline sümboolika ja stöhhiomeetria . . . . . 49—57
§ 1. Elementide keemilised märgid — 49. § 2. Keemiline (molekulaarne) valem — 49. § 3. Arvutused keemiliste valemite järgi — 51. § 4. Aine keemilise valemi tuletamine tema kaalulise koostise järgi — 52. § 5. Reaktsioonide keemilised võrrandid — 54. § 6. Arvutused keemiliste võrrandite järgi — 56.

Küsimusi ja ülesandeid 57

IV peatükk. Lk.

Hapnik ja vesinik 59
A. Hapnik ja oksüdeerumine . . . . . 59—69
§ 1. Hapniku leidumine — 59. § 2. Hapniku saamine — 59. § 3. Hapniku omadused — 61. § 4. Hapniku tähtsus ja kasutamine — 62. § 5. Põlemine ja oksüdeerumine — 63. § 6. Leek — 63. § 7. Süttimistemperatuur — 64. § 8. Reaktsioonide termokeemilised võrrandid — 66. § 9. Osoon — 67.
B. Vesinik ja redutseerumine . . . . . 69—74
§ 10. Vesiniku leidumine — 69. § 11. Vesiniku saamine — 70. § 12. Vesiniku füüsilised omadused — 72. § 13. Vesiniku keemilised omadused — 72. § 14. Vesiniku kasutamine — 74.
Laboratoorsed tööd 74
4. töö. Hapniku saamine ja katsed temaga 74
5. töö. Vesiniku saamine ja katsed temaga 76
Küsimusi ja ülesandeid 77

V peatükk.

Õhk . . . . . 79—86
§ 1. Õhk gaaside seguna — 79. § 2. Õhu füüsilised omadused ja tähtsus — 82. § 3. Õhu kasutamine — 82. § 4. Väärisgaaside rühm — 84.
Küsimusi 86

VI peatükk.

Vesi . . . . . 87—98
§ 1. Vee leidumine looduses — 87. § 2. Hügroskoopne vesi — 87. § 3. Vee tähtsus — 88. § 4. Vee liigid looduses — 88. § 5. Joogivesi — 89. § 6. Vee puhastamine — 90. § 7. Vee füüsilised omadused — 92. § 8. Vee keemiline koostis — 93. § 9. Paukgaas — 95. § 10. Vee lagundamine metallide ja metalloidide poolt — 95. § 11. Vesinikperoksüüd — 97. § 12. Lihtsate kordsete suhete seadus — 97.
Laboratoorsed tööd 98
6. töö. Hügroskoopse vee avastamine 98
7. töö. Metallilise kaltsiumi toime veesse 99
8. töö. Kuivaine määramine joogivees 99
Küsimusi ja ülesandeid 100

VII peatükk.

Lahused (I osa) . . . . . 101—115
§ 1. Lahuste tähtsus — 101. § 2. Vesi lahustajana — 101. § 3. Temperatuuri mõju tahkete ainete lahustuvusele — 102. § 4. Kristallimine — 105. § 5. Nähtused, mis esinevad ainete lahustumisel vees — 108. § 6. Mõningad lahuste omadused — 111. § 7. Lahuste kontsentratsiooni tehniline väljendamine — 111. § 8. Gaaside segud — 112. § 9. Osarõhkude (partsiaalrõhkude) seadus — 112. § 10. Gaaside lahustuvus — 113.
Laboratoorsed tööd 115
9. töö Salpeetri puhastamine ümberkristallimise teel 115
10. töö. Kristallvee avastamine vasksulfaadis 116
11. töö. Vees lahustunud õhu eraldamine 116
Küsimusi ja ülesandeid 116

VIII peatükk.

Lk.

Valents . . . . . 118—139
§ 1. Keemiline sugulus — 118. § 2. Valentsi mõiste — 118. § 3. Aatomi ehituse tuuma- (nukleaarne) teooria — 119. § 4. Ioonide tekkimine — 126. § 5. Elementide valents aatomi ehituse teooria seisukohalt — 129. § 6. Muutuv valents — 131. § 7. Abeggi reegel — 131. § 8. Liitainete tekkimine elementidest — 133. § 9. Struktuurvalemid — 135. § 10. Lihtsamate molekulide tüübid — 136.
Küsimusi ja ülesandeid 139

IX peatükk.

Anorgaaniliste ühendite tähtsamad klassid . . . . . 141—176
§ 1. Oksüüdide klass — 141. § 2. Oksüdeerumine-redutseerumine elektronprotsessina — 143. § 3. Metallide ja metalloidide oksüdeerumise read — 148. § 4. Aluste klass — 148. § 5. Hapete klass — 152. § 6. Indikaatorid — 155. § 7. Soolade klass — 156. § 8. Soolade nimetused — 159. § 9. Happejäägid — 160. § 10. Soolade valemite koostamine — 163. § 11. Soolade tekkimise tähtsamad viisid — 164. § 12. Reaktsioonide pöörduvus — 166. § 13. Massitoimeseadus. Tasakaalukonstant — 168. § 14. Keemiliste võrrandite koostamine — 170. § 15. Amfoteersus — 171. § 16. Hapnikühendite klasside vaheline side — 174. § 17. Peroksüüdid (ülihapendid) — 175.
Laboratoorsed tööd 176
12. töö. Hapete ja aluste toime indikaatoritesse 176
13. töö. Lubja kustutamine 177
14. töö. Neutraliseerimisreaktsioon 177
15. töö. Alumiiniumhüdroksüüdi amfoteersus 178
16. töö. Reaktsioonide pöörduvus 179
17. töö. Mõningate lahustumatute soolade ja aluste saamine . . 179
Küsimusi ja ülesandeid 180

X peatükk.

Lahused (II osa) . . . . . 183—200
§ 1. Keemiline ekvivalent — 183. § 2. Laboratoorsete lahuste erikonstruktsioonid — 184. § 3. Tiiter. Tiitritud lahused — 185. § 4. Tiitrimine — 186. § 5. Osmoos. Osmootne rõhk — 188. § 6. Van't Hoff'i seadus — 190. § 7. Difusiooni- ja osmoosinähtuste tähtsus — 193. § 8. Raoult'i seadused — 194. § 9. Krüoskoopiline konstant — 196. § 10. Ebullioskoopiline konstant — 198. § 11. Van't Hoff'i ja Raoult'i seadustest kõrvalekaldumised — 199.
Laboratoorsed tööd 200
18. töö. Happe kontsentratsiooni määramine leelisega tiitrimise teel 200
Küsimusi ja ülesandeid 201

XI peatükk.

Üldteadmisi elektrokeemiast . . . . . 203—240
§ 1. Elektrijuhtivus — 203. § 2. Elektrolüüdid ja mitte-elektrolüüdid — 204. § 3. Elektrolüüsi sekundaarsed nähtused — 204. § 4. Elektrolüüsi praktiline rakendamine — 205. § 5. Elektrolüütiline dissotsiat-

Lk.
sioon — 207. § 6. Ioniseerumisprotsess — 210. § 7. Elektrijuhtivuse ja elektrolüüsi olemus — 213. § 8. Faraday seadus — 215. § 9. Elektrivoolu oksüdeeriv-redutseeriv toime — 217. § 10. Ioonide nomenklatuur ja tähistamine — 218. § 11. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste — 219. § 12. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon — 222. § 13. Hapete ja aluste keemiline aktiivsus (tugevus) — 224. § 14. Ioniseerumiskonstant — 227. § 15. Amfoteersus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt — 228. § 16. Hüdroksüüdid ja nende dissotsiatsioon — 229. § 17. Ioonreaktsioonid ja -võrrandid — 232. § 18. Vee dissotsiatsioon ja keskkonna reaktsioon — 236. § 19. Lahustumise olemus — 239.
Laboratoorsed tööd 240
19. töö. Elektrijuhtivuse proovimine 240
20. töö. Vee dissotsieeriv toime 241
21. töö. Ioonide reaktsioon 241
Küsimusi ja ülesandeid 242

XII peatükk.

Halogeenide rühma elemendid . . . . . 243—264
§ 1. Elementide loomuliku rühma mõiste — 243. § 2. Fluor ja tema ühendid — 243. § 3. Kloor — 245. § 4. Kloorvesinik ja soolhape — 249. § 5. Kloori hapnikühendid — 253. § 6. Broom ja tema ühendid — 256. § 7. Jood ja tema ühendid — 258. § 8. Halogeenide rühma üldine ülevaade — 260.
Laboratoorsed tööd 264
22. töö. Kloori oksüdeerivad omadused 264
23. töö. Kloorvesiniku saamine 264
24. töö. Katsed broomiga ja joodiga 265
Küsimusi ja ülesandeid 266

XIII peatükk.

Väävel ja tema ühendid . . . . . 268—286
§ 1. Väävli leidumine looduses — 268. § 2. Väävli saamine — 268. § 3. Väävli allotroopia — 269. § 4. Väävli füüsilised ja keemilised omadused — 269. § 5. Väävli kasutamine — 270. § 6. Väävelvesinik ja sulfiidid — 270. § 7. Väävlishappe anhüdriid ja väävlishape — 272. § 8. Väävelhappe anhüdriid — 273. § 9. Väävelhappe saamine — 274. § 10. Väävelhappe sordid — 279. § 11. Väävelhappe omadused — 279. § 12. Väävelhappe soolad — 281. § 13. Väävelhappe tähtsus — 284. § 14. Hapnikurühm — 284.
Laboratoorsed tööd 286
25. töö. Väävelvesiniku saamine ja katsed temaga 286
26. töö. Väävelhappe omadused 287
Küsimusi ja ülesandeid 288

XIV peatükk.

Elementide perioodiline süsteem . . . . . 289—313
§ 1. Perioodilisuse seadus — 289. § 2. Mendelejevi elementide perioodiline süsteem — 295. § 3. Perioodilise süsteemi tähtsus — 299. § 4. Mendelejevi elementide perioodilise süsteemi puudused — 301.

Lk.

§ 5. Elemendi järjekorranumber ja elektronkihid — 302. § 6. Perioodilisuse seaduse nüüdisaegne sõnastus — 304. § 7. Radioaktiivsuse nähtused — 305. § 8. Radioaktiivne lagunemine — 307. § 9. Aatomi tuum — 308. § 10. Isotoobid ja isobaarid — 309. § 11. Raske vesi — 311. § 12. Elementide muundumine — 311.

Küsimusi ja ülesandeid 313

XV peatükk.

Lämmastik ja tema ühendid . . . . . 315—347

§ 1. Lämmastikurühm — 315. § 2. Lämmastik looduses — 315. § 3. Lämmastiku saamine — 315. § 4. Lämmastiku füüsilised ja keemilised omadused — 316. § 5. Ammoniaak — 317. § 6. Ammoniaagi omadused — 318. § 7. Ammoniaagi tööstuslik tootmine — 319. § 8. Ammooniumühendid — 321. § 9. Ammoniaagi ja ammooniumühendite kasutamine — 322. § 10. Lämmastiku ühendid hapnikuga — 323. § 11. Dilämmastiktrioksüüd ja lämmastikushape — 324. § 12. Dilämmastikpentoksüüd ehk lämmastikhappe anhüdriid — 324. § 13. Lämmastikhape — 325. § 14. Lämmastikhappe omadused — 328. § 15. Tähtsamad nitraadid — 331. § 16. Lämmastik põllumajanduses — 332. § 17. Mineraalväetised — 334. § 18. Lämmastikutööstuse tähtsus — 336. § 19. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamine — 336. § 20. Tähtsamad oksüdeerijad — 340. § 21. Tähtsamad redutseerijad — 343.

Laboratoorsed tööd 347

27. töö. Ammoniaagi saamine ja katsed temaga 347
28. töö. Lämmastikhappe saamine 348
29. töö. Nitraadi tõestamine 349

Küsimusi ja ülesandeid 350

XVI peatükk.

Fosfor ja teised lämmastikurühma elemendid 352

Fosfor ja tema ühendid . . . . . 352—362

§ 1. Fosfori leidumine looduses — 352. § 2. Fosfori saamine ja omadused — 352. § 3. Fosfiin ja fosfoonium — 354. § 4. Fosfori ühendid hapnikuga — 354. § 5. Fosfor põllumajanduses — 356.

Arseen ja tema ühendid . . . . . 362—370

§ 6. Arseeni leidumine — 362. § 7. Arseeni saamine ja omadused — 362. § 8. Arsiin — 363. § 9. Arseeni ühendid hapnikuga — 364. § 10. Arseen põllumajanduses — 365. § 11. Arseen sõjaasjanduses — 366. § 12. Arseen arsti- ja loomaarstiteaduses — 366. § 13. Antimon ja tema ühendid — 366. § 14. Vismut ja tema ühendid — 367. § 15. Lämmastikurühm tervikuna — 368.

Laboratoorsed tööd 370

30. töö. Fosfaadi kvalitatiivne tõestamine 370
31. töö. Väävelhappe toime fosforiidisse 370
32. töö. Arseeni tõestamine tema ühendites 371

Küsimusi ja ülesandeid 372

XVII peatükk.

Lk.

Süsinik. Kütuse mõiste 374
Süsinik ja tema ühendid . . . . . 374—394
§ 1. Süsiniku leidumine — 374. § 2. Süsiniku allotroopia — 374. § 3. Allotroopianähtus — 375. § 4. Adsorbeerimisvõime — 376. § 5. Süsiniku keemilised omadused — 379. § 6. Süsinikoksüüd — 381. § 7. Süsinikdioksüüd — 382. § 8. Süsihape ja tema soolad (karbonaadid) — 384. § 9. Soolade hüdrolüüs — 388. § 10. Vee karedus — 390. § 11. Tsüaani ühendid — 393.
Kütuse mõiste. Termokeemia seadused . . . . 395—402
§ 12. Kütuse kütteväärtus — 395. § 13. Kütuste liigid — 395. § 14. Termokeemia seadused — 398.
Laboratoorsed tööd 403
33. töö. Hapete toime karbonaatidesse 403
34. töö. CO_2 saamine ja katsed temaga 403
35. töö. Vee mööduva kareduse määramine 404
Küsimusi ja ülesandeid 404

XVIII peatükk.

Räni ja tema ühendid. Boor . . . . . 406—417
§ 1. Räni leidumine ja omadused — 406. § 2. Ränidioksüüd ja ränihapped — 406. § 3. Silikaadid — 408. § 4. Keraamikatööstus — 408. § 5. Tulekindlad kivid — 410. § 6. Tsementitööstus — 411. § 7. Klaasitööstus — 412. § 8. Räni ühendid fluoriga — 415. § 9. Ülevaade süsinikurühma elementidest — 415. § 10. Boor ja tema ühendid — 416.

XIX peatükk.

Kolloidid . . . . . 418—429
§ 1. Kolloidide üldmõiste — 418. § 2. Disperssed süsteemid — 419. § 3. Kolloid-dispersse süsteemi saamine — 422. § 4. Hüdrofiilsed ja hüdrofoobsed kolloidid — 424. § 5. Koagulatsioon (kalgendus) — 426. § 6. Tursumine. Peptiseerumine. Tarretumine — 427. § 7. Sünerees — 428. § 8. Adsorptsioon — 428.
Laboratoorsed tööd 429
36. töö. Raud(III)hüdroksüüdi sool 429
Küsimusi ja ülesandeid 430

XX peatükk.

Metallid. Üldomadused . . . . . 431—471
§ 1. Metallide füüsilised omadused — 431. § 2. Sulamid — 434. § 3. Tähtsamad sulamid — 436. § 4. Sulamite termilise analüüsi mõiste — 437. § 5. Metallide ja sulamite tähtsus — 442. § 6. Metallide keemilised omadused — 443. § 7. Metallilise oleku olemus — 447. § 8. Maakide leidumine looduses — 449. § 9. Maakide rikastamine. Floteerimine — 451. § 10. Metallide saamine maakidest. Metallurgia — 453. § 11. Metallide korrosioon — 457. § 12. Korrosiooni liigid — 459. § 13. Galvaanilise elemendi teooria — 460. § 14. Metallide korrosiooni elektrokeemiline teooria — 463. § 15. Tsingitud ja tinutatud pleki korrosioon — 467. § 16. Metallide korrosioonikaitse — 468.

Lk.

Laboratoorsed tööd 472
37. töö. Floteerimine 472
38. töö. Seatina(II)oksüüdi redutseerimine söega 472
Küsimusi ja ülesandeid 473

XXI peatükk.

Perioodilise süsteemi esimese rühma metallid . . . . . 475—488
§ 1. Perioodilise süsteemi esimese rühma elemendid — 475. § 2. Naatrium ja tema ühendid — 476. § 3. Kaalium ja tema ühendid — 478. § 4. Kaaliväetised — 480. § 5. Ülevaade leelismetallide rühmast — 481. § 6. Vase allrühma elemendid — 484. § 7. Vask — 485. § 8. Hõbe — 486. § 9. Kuld — 487.
Laboratoorsed tööd 488
39. töö. Naatriumhüdroksüüdi saamine 488
40. töö. Kaaliumi ja naatriumi tõestamine 489
Küsimusi ja ülesandeid 490

XXII peatükk.

Perioodilise süsteemi II—VII rühma metallid 492
II rühma metallid . . . . . 492—498
§ 1. Teise rühma metallide üldiseloomustus — 492. § 2. Berülliumirühm — 492. § 3. Berüllium ja magneesium — 493. § 4. Leelismuldmetallid — 493. § 5. Kaltsium ja tema ühendid — 494. § 6. Baarium ja tema ühendid. Raadium — 495. § 7. Tsingirühm — 496. § 8. Tsink — 496. § 9. Kadmium ja elavhõbe — 497.
III—VII rühma metallid . . . . . 498—515
§ 10. Alumiinium ja tema ühendid — 498. § 11. Tina ja seatina — 500. § 12. Seatinaaku töötamise elektrokeemilised alused — 502. § 13. Titaan — 504. § 14. Vanaadium. Tantaal — 505. § 15. VI rühma metallid — 506. § 16. Kroom — 507. § 17. Molübdeen ja volfram — 510. § 18. Mangaani allrühm — 511. § 19. Mangaan — 512.
Laboratoorsed tööd 515
41. töö. Mõnede metallide tõestamise reaktsioonid 515
Küsimusi ja ülesandeid 517

XXIII peatükk.

Kaheksanda rühma metallid . . . . . 519—552
§ 1. Rauamaagid — 519. § 2. Kõrgahi — 520. § 3. Kõrgahjuprotsessi toorained — 524. § 4. Kõrgahjuprotsessi keemilised alused — 524. § 5. Malm — 527. § 6. Terase tootmine — 530. § 7. Bessemermenetlus — 531. § 8. Toomasmenetlus — 533. § 9. Martäänmenetlus — 535. § 10. Elekterteras — 538. § 11. Terase termiline töötlemine — 539. § 12. Terase termokeemiline töötlemine — 540. § 13. Harilik süsinikteras — 543. § 14. Raud ja tema ühendid — 544. § 15. Nikkel ja koobalt — 545. § 16. Plaatinametallid — 546.
Küsimusi ja ülesandeid 552
Tähtsamad elemendid 553
Tähtsamad happejäägid (radikaalid) 554
Ülesannete vastused 555

Vastutav toimetaja K. Prinkman.

Keeleline toimetaja M. Kindlam.

Ladumisele antud 3. IX 1949. Trükkimisele antud 24. X 1949. Trükiarv 3000. Paber 61×86, 1/16. Trükipoognaid 35+1 lisa. Trükitähti trükipoognas 45 696. Arvutuspoognaid 40,26. MB-07968. Trükikoda „Noor-Eesti", Tartu, Kastani 38. Tellimise nr. 1122.

На эстонском языке.

А. Г. Кулман. Общая и неорганическая химия.

I

Õiendusi.

	On trükitud:	Peab olema:	Süüdlane:
Lk. 147, rida 7 alt	$2P + 5CO$	$2\overset{0}{P} + 5CO$	Trükikoda
„ 270, „ 10 „	raud(III)sulfiidisse	raud(II)sulfiidisse	„

RBL. 14.—

A
18163
5034733

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00503473 3