V. Levšenko, M. Ivantsova,
N. Solovjov, V. Feldt

KEEMIA

ÕPIK X KLASSILE



A-18496

ARHIIVKOGU

A-18496

V. LEVTŠENKO, M. IVANTSOVA, N. SOLOVJOV,
V. FELDT

KEEMIA

ÕPIK X KLASSILE

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1950

Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt kinnitatud.

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
8130

I peatükk.

Orgaanilised ained.

I. Üldised teatmed.

1. Orgaanilised ained. Orgaanilisteks aineteks nimetatakse süsinikku sisaldavaid aineid. Nad moodustavad taimede ja loomade kehades, kuid saadakse neid ka kunstlikult.

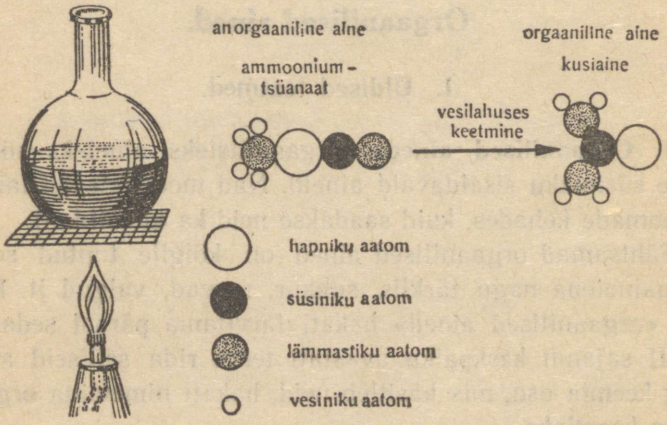
Tähtsamad orgaanilised ained on kõigile tuntud selliste toiduainetena nagu tärklis, suhkur, rasvad, valgud jt. Nimetust «orgaanilised ained» hakati tarvitama pärast seda, kui XVIII sajandi keskpaiku avastati terve rida selliseid aineid, ning keemia osa, mis käsitleb neid, hakati nimetama **orgaaniliseks keemiaks.**

Mõningaid orgaanilisi aineid tunti juba hallis minevikus, kuigi puhtal kujul saadi neid alles palju hiljem.

Juba eelajaloolistel aegadel tunti magusatest taimemahladest ja meest joovastavate jookide valmistamise viise, millede toime oli tingitud orgaanilisest ainest — piiritusest. Vana aja rahvad tundsid äädikat, mida saadi veini hapendamisel. Neil aegadel osati toota looduslikke värvaineid ja kasutada neid riide värvimiseks. Vana-egiptuse matmispaikades leiti värvitud riiet, mille värvus on püsinud tänaseni; see viitab värvimistehnika küllalt kõrgele tasemele tol ajal. Need on aga orgaaniliste ainete kasutamise üksikjuhud.

Suure arvu selliste ainete avastamine, nende eraldamine puhtal kujul ja nende süstemaatiline uurimine algas alles XVIII sajandi keskpaiku.

Mingisuguseid orgaanilisi aineid kunstlikult saada (sünteesida) algul ei osatud ja arvati, et nende tekkimiseks on vaja mingi imetaolise «elujõu» toimet. Edasine teaduse areng aga näitas, et usk «elujõusse» (nagu kõikidesse imedesse) on teadmiste vähesusest tingitud eksitus.



Joon. 1. Orgaanilise aine esimene süntees. Aatomite ümberrühmitumine ammooniumtsüanaadi molekulis põhjustas tema muutumise uueks aineks — karbamiidiks.

2. Orgaaniliste ainete esimesed sünteesid. Õpetusele «elujõust» anti esimene hoop a. 1828. Saksa õpetlane **Wöhler** sai enesele ootamatult sünteetilisel teel karbamiidi (kusiaine), mis tekib inimese ja loomade kehas ja eritub kuses. Karbamiidi tekkimine toimus mineraalse aine — ammooniumtsüanaadi lihtsal keetmisel. Osutus, et ammooniumtsüanaat ja loomade kehas tekkiv karbamiid koosnevad samadest aatomitest,

nad on molekulis ainult teisiti asetatud (joon. 1). Keetmisel toimus aatomite ümberrühmitumine ja nad asetusid nii, nagu see on karbamiidis.

Vitalistid (nii nimetati teadlasi, kes arvasid, et orgaaniliste ainete tekkimine on võimalik ainult «elujõu» olemasolu puhul) püüdsid oma vaateid kaitstes väita, et karbamiidi õnnestus saada ainult selle tõttu, et ta on elava organismi jäätmeaineks. Mis puutub aga elava organismi koostisse kuuluvatesse ainetesse, siis neid vitalistide arvates ei saa kunagi ilma «elujõu» kaasabita.

See vaidlus kestis niikaua, kuni teostati rea orgaaniliste ainete sünteesi, mida seni leidus ainult loomade ja taimede kehades. XIX sajandi keskel (1854) prantsuse keemikul **Berthelot'l** (loe: berteloo) õnnestus saada kunstlikul teel rasvade rühma kuuluvaid ühendeid; vene keemik **A. M. Butlerov** esimesena teostas suhkrute rühma kuuluva aine sünteesi (1861).

Pärast seda leidis kõikide orgaaniliste ainete sünteesimise põhimõtteline võimalikkus üldise tunnustuse.

Käesoleval ajal peaaegu ei ole selliseid ühendeid, mida ei saaks kunstlikult valmistada. Kui real juhtudel kasutatakse veel looduslikke ühendeid, siis ainult sellepärast, et nende kunstlik saamine ehk süntees on veel liiga kallis või ei ole veel küllalt läbi uuritud.

Praegusel ajal on saadud suur hulk selliseid aineid (värvaineid, arstimeid jt.), mida looduses ei leidu. Seega tõestati teaduslike uurimiste teel vitalistide õpetuse ekslikkus.

Õpetus «elujõust», mis nagu looks elavas kehas orgaanilisi aineid, on idealistlik õpetus.

Õigete, materialistlike kujutluste loomine võimaldas aru saada orgaaniliste ainete omapärasuse tõelisest põhjusest ja avas tee nende sügavamaks tundmaõppimiseks ja kunstlikuks saamiseks.

Nii varises vitalistide poolt kunstlikult loodud piir mineraalsete (anorgaaniliste) ja orgaaniliste ainete vahel ja «elujõule» ei jäänud enam kohta. Seoses sellega ka nimetus «orgaanilised ained» ise kaotas oma esialgse mõtte; ta on püsinud seni ainult mõistena, millega kõik on harjunud. Tema asemel oleks õigem kasutada nimetust **süsiniku ühendid**, sest kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku. Peale süsiniku kuulub orgaaniliste ainete koostisse veel vesinik, paljudel juhtudel aga ka hapnik, lämmastik, väävel, fosfor ja teised elemendid.

3. Isomeersus. Ammooniumtsüanaadi muutumine karbamiidiks on huvitav veel teises mõttes: ta tõestas näitlikult samadest aatomitest koosnevate, kuid täitsa erinevate omadustega ainete olemasolu. Nende ainete omaduste erinevus, nagu me nüüd teame, sõltub aatomite erinevast asetusest nende ainete molekulides. Tol ajal ei olnud see veel teada, sest selliste ainetega hakati alles tutvuma. Alles veidi aega enne kunstliku karbamiidi saamise katset õnnestus kindlaks määrata nn. paukhappe koostis. Selle juures avastus üllatav nähtus: paukhappe koostis osutus samaks, mis on tsüaanhappel (joon. 2).

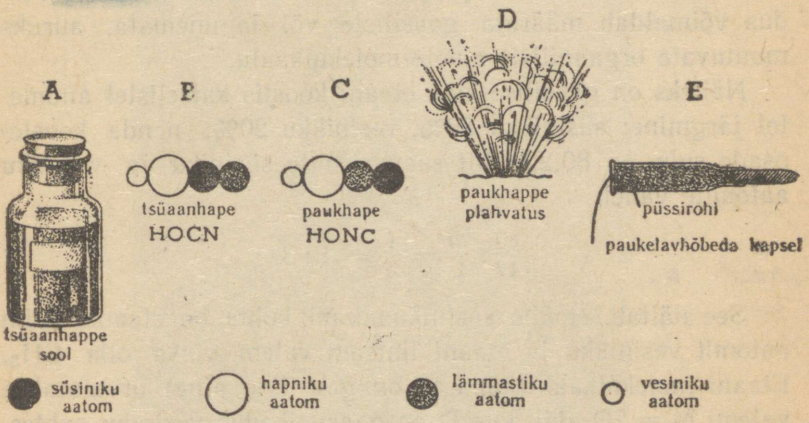
Tuli tunnistada ootamatu nähtuse olemasolu võimalust — kahe erineva ainę olemasolu, mille koostis on täiesti ühesugune. Selle nähtuse põhjus jäi rea aastate jooksul selgitamatuks.

Alles pärast terve rea selliste nähtuste kindlaksmääramist tuldi järeldusele, et kõigil neil juhtudel asi seisab aatomite erinevas asetuses nende ainete molekulides. Seda nähtust hakati nimetama **isomeersuseks** ja ühesuguse koostisega, kuid erinevate omadustega aineid — **isomeerideks.** Isomeersus on tuletatud kreekakeelseist sõnadest «isos» — võrdne ja «meros» — mõõt.

Isomeersus on nähtus, mis seisab selles, et ühesuguse kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostisega ainetel on erinev molekuli ehitus ning selle tõttu ka erinevad füüsilised ja keemilised omadused.

Isomeerid on ühesuguse koostisega, kuid erineva molekulide ehitusega ained.

Ammooniumtsüanaat ja karbamiid (joon. 1), tsüaanhape ja paukhape (joon. 2) on isomeerid.



Joon. 2. Isomeersus. A — tsüaanhappe sool; B ja C — kaks ainet, mille erinevad omadused on tingitud aatomite erinevast asetusest nende molekulides; D — pauk-elavhõbeda plahvatus nõrga löögi toimel; E — püssipadrun, mille kapslis on pauk-elavhõbe.

Isomeersus on üsna laialt levinud orgaaniliste ainete juures ja on nende väga suure hulga olemasolu üheks põhjuseks. Samal ajal kui anorgaanilisi aineid tuntakse käesoleval ajal mõnikümmend tuhat, on orgaanilisi aineid mitusada tuhat ja iga päevaga nende arv suureneb järjest toimuvate uute sünteeside tõttu.

Isomeersuse avastamine põhjustas molekulide ehituse tundmaõppimise vajaduse ja seda eriti orgaanilistel ainetel.

Molekulide ehituse tundmaõppimine kergendab mitte ainult keerulise ühendi omadustest arusaamist, vaid näitab ka teed tema sünteesiks.

4. Orgaanilise aine molekulaarvalemid ja nende määramise viisid. Orgaanilisi aineid iseloomustab nende molekulide koostise suurem keerulisus. Enamikul juhtudel erinevad nende molekulaarvalemid kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostise määramise alusel saadud empiirilistest valemitest. Avogadro seadus võimaldab määrata gaasiliste või lagunemata, auruks muutuvate orgaaniliste ainete molekulkaalu.

Näiteks on gaasilise aine etaani koostis katselistel andmetel järgmine: süsinikku 80%, vesinikku 20%; nende koosteosade suhe on 80:20. Siit saame suhte süsiniku ja vesiniku aatomite vahel:

$$\frac{80}{12} : \frac{20}{1} = \frac{1}{3} = 1 : 3$$

See näitab, et ühe süsinikuaatomi kohta on etaanis kolm aatomit vesinikku ja etaani lihtsam valem võiks olla CH_3. Etaani molekulkaal (kuna ta on gaasiline aine) arvutatakse valemi $M = 2D$ abil, kus D on gaasi tihedus vesiniku suhtes, mida leitakse katseliselt.

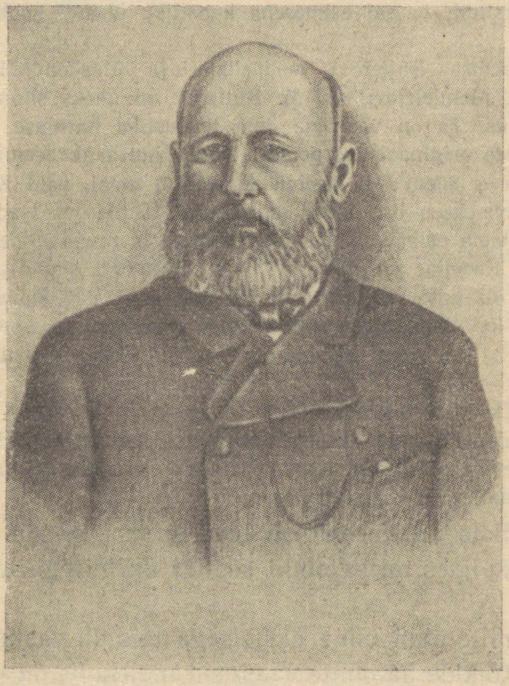
Etaani tihedus vesiniku suhtes on 15; siit saame tema molekulkaalu $2 \cdot 15 = 30$. Sellele molekulkaalule vastab kahekordistatud lihtsaim valem — C_2H_6.

On leiutatud meetodid ka selliste ainete molekulkaalude kindlaksmääramiseks, mis lahustuvad mingisugustes vedelikes (neid viise me siin ei käsitle).

Suure molekulkaaluga ainetel, mis ei anna tõelisi lahuseid, on molekulkaalu määramine palju keerukam. Neil juhtudel kasutatakse eri viise, mis võimaldavad aga saada ainult ligikaudseid molekulkaalude väärtusi. Sel põhjusel ei ole võimalik selliste ainete molekulkaalusid määrata täpselt.

5. Orgaaniliste ainete ehituse teooria. Kuulus vene keemik **Butlerov** (1828—1886) rajas ja töötas välja orgaaniliste ainete ehituse teooria, mis kindlustas orgaanilise keemia edasise tulemusrikka arengu.

Orgaaniliste ainete ehituse teooria on õpetus aatomite vastastikusest asendist ja mõjust orgaaniliste ainete molekulides.



A. M. Butlerov.

Aleksander Mihhailovitš Butlerov sündis 25. augustil 1828 Tšistopoli linnas Kaasani kubermangus. Ta lõpetas Kaasani ülikooli, kus kuulas tolle aja silmapaistvamate teadlaste-keemikute prof. Zinin'i ja prof. Klaus'i loenguid. Nende mõjul huvitub Butlerov keemiast ja muutub edaspidi üheks silmapaistvamaks keemikuks, ilma kelleta ei saa kujutleda kaasaegse orgaanilise keemia arengut.

Butlerovini ei olnud määratu suur hulk orgaanilisi ühendeid omavahel seotud. Iga uuesti saadud ühendit uuriti eraldi. Butlerov lõi, lähtudes süsiniku aatomi neljavalentsusest, orgaaniliste ühendite ehituse teooria, mis võimaldas süstematiseerida kõiki orgaanilisi aineid ja ette näha ka uute ühendite tekkimist ning selgitada nende omadusi. Butlerov mitte ainult lõi orgaaniliste ainete ehituse teooria, vaid oma eksperimentaalsete töödega tõestas ka selle õigsust.

Butlerov avastas rea uusi keemilisi ühendeid, teiste hulgas ka urotropiini — arstimi; ta sai esimesena kunstliku ühendi suhkrute klassist jne.

Iseloomustades Butlerovi teaduslikku ja ühiskondlikku tegevust, kirjutas D. I. Mendelejev: «A. M. Butlerov on üheks silmapaistvamaks vene teadlaseks. Ta on venelane oma teadusliku hariduse poolest ning samuti ka tööde originaalsuse poolest. Meie kuulsa akadeemiku N. N. Zinini õpilasena ei saanud ta keemikuks võõral maal, vaid Kaasanis, kus jätkab iseseisva keemilise kooli arendamist. Butlerovi teaduslike tööde suund ei ole tema eelkäijate ideede jätkamine ja arendamine, see kuulub talle enesele. Keemias on Butlerovi kool, Butlerovi suund».

Butlerov oli mitte ainult geniaalne õpetlane, uue suuna looja keemias, ta oli ka silmapaistev ühiskondlik tegelane ja pedagoog. Ta pööras suurt tähelepanu keemia-alaste teadmiste levitamisele rahva hulgas.

Tema õpik «Sissejuhatus orgaanilisse keemiasse», milles orgaanilist keemiat käsiteldi orgaaniliste ainete ehituse teooria seisukohalt, etendas silmapaistvat osa uute vaadete levitamisel mitte ainult Venemaal, vaid kogu maailmas.

Orgaaniliste ainete ehituse teooria sisu seisab järgnevas.

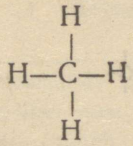
1. Molekulides on aatomid seotud üksteisega kindlas järjestuses.

2. Aatomite ühinemine üksteisega toimub vastavalt nende valentsile. Kõikide aatomite valentsid molekulis on vastastikku küllastatud, s. t. on rakendatud aatomite sidumiseks üksteisega; selle tõttu ei ole molekulis vabu valentse.

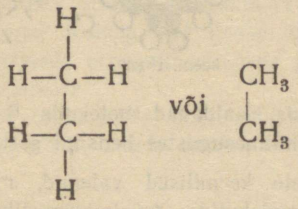
3. Aine molekuli ehitusest sõltuvad tema omadused. Selle tõttu me võime, lähtudes aine omadustest, teha järeldusi tema molekuli ehituse kohta ja vastupidi: lähtudes molekuli ehitusest, me võime teha järeldusi aine olulisemate omaduste kohta.

Orgaanilised ained on süsiniku ühendid. Lihtsamal juhul koosnevad nad ainult kahest elemendist — süsinikust ja vesinikust.

Süsinik on **neljavalentne,** s. t. ta on suuteline ühinema nelja vesiniku aatomiga (või vastava hulga teiste elementidega). Lihtsaima süsiniku ja vesiniku ühendi — metaani CH_4 molekuli ehitus on järgmine:



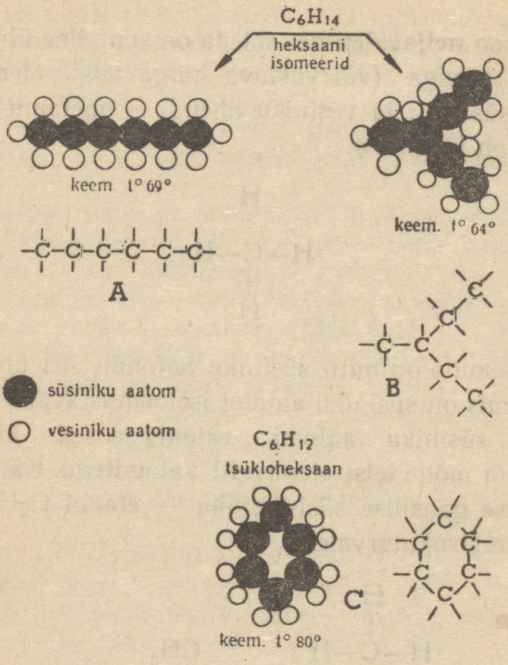
Kui molekulis on mitu süsiniku aatomit, siis ühinevad nad omavahel, mis on süsiniku aatomi iseloomustavaks omaduseks. Ülejäänud süsiniku aatomi valents-seosed küllastatakse vesiniku (või mõne teise elemendi) aatomitega. Näiteks metaanile lähedase gaasilise süsivesiniku — **etaani** C_2H_6 molekulil on järgmine struktuurvalem:



Enamiku orgaaniliste ainete molekulides on mitu, sageli suur hulk üksteisega seotud süsiniku aatomeid. Nad moodustavad nagu molekuli kerestiku pikkade sirgetega (joon. 3, A), hargnevate (joon. 3, B) või rõngana suletud (joon. 3, C) ahelate näol.

Et näidata aatomite omavahelist seost molekulis, kasutatakse orgaaniliste ainete vaatlemisel harilikult struktuurvale-

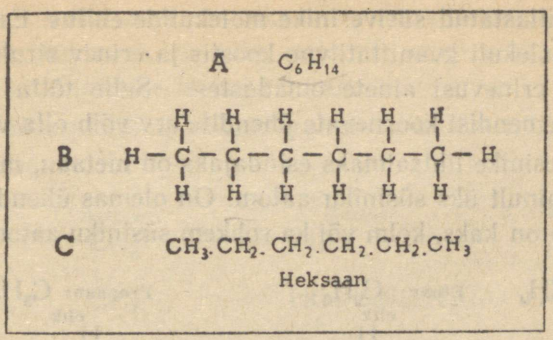
meid lihtsustatud kujul, nagu see on toodud joonisel 4 heksaani kohta.



Joon. 3. Süsivesinikud, mis sisaldavad molekulis 6 aatomit süsinikku (sisalduvad mitmesugustes bensiini sortides).

Joonisel on antud: ainete keemilised valemid, molekulide mudelid, süsiniku aatomite ahelad molekulides (süsinikkerestikud), A — süsiniku aatomite sirge ahel, B — süsiniku aatomite hargnev ahel, C — süsiniku aatomite rõngakujuline suletud ahel.

Viimasel juhul näidatakse valemis sidet ainult aatomite rühmade vahel, mida nimetatakse **radikaalideks.** Igal juhul tähendab kriips või punkt valemis ühte valents-seost iga aatomi kohta.



Joon. 4. Orgaaniliste ainete molekulide kujutamise mitmesugused viisid. A — molekulaarne valem (näitab aine kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist); B — struktuurvalem (näitab aatomitevahelist seost); C — lihtsustatud struktuurvalem (näitab seost aatomite rühmade-radikaalide vahel). Joonisel 3 on toodud selle aine molekuli mudel.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid aineid nimetatakse orgaanilisteks?
2. Missugust nähtust nimetatakse isomeersuseks? Milles ta seisab?
3. Missuguseid aineid nimetatakse isomeerideks?
4. Kas orgaaniliste ainete molekulaarvalemid sarnanevad nende empiiriliste valemitega? Kuidas määratakse molekulaarvalemid?
5. Mispärast mõnede orgaaniliste ainete jaoks ei ole kindlaks määratud molekulaarvalemeid?
6. Milles seisab orgaaniliste ainete ehituse teooria?
7. Kes oli orgaaniliste ainete ehituse teooria looja ja arendaja?

II. Küllastatud süsivesinikud. Metaani homoloogiline rida (parafiinid).

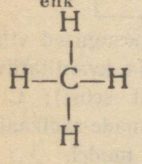
Üldvalem: C_nH_{2n+2}

Suur rühm orgaanilisi aineid koosneb ainult süsinikust ja vesinikust, mille tõttu selliseid ühendeid nimetatakse **süsivesinikeks.**

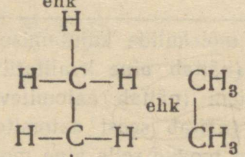
1. Küllastatud süsivesinike molekulide ehitus. Eespool selgus, et molekuli kvantitatiivne koostis ja erinev struktuur põhjustavad erinevusi ainete omadustes. Selle tõttu ka ainult kahest elemendist koosnevate ühendite arv võib olla väga suur.

Süsivesinike lihtsaimaks esindajaks on **metaan**, mille molekulis on ainult üks süsiniku aatom. On olemas ühendeid, mille molekulis on kaks, kolm või ka rohkem süsiniku aatomit:

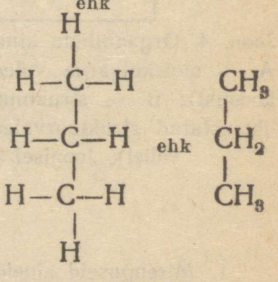
Metaan: CH_4 ehk



Etaan: C_2H_6 ehk



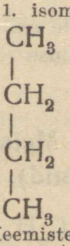
Propaan: C_3H_8 ehk



4 süsiniku aatomi olemasolul aine molekulis on võimalik isomeersuse tekkimine süsiniku aatomite mitmesuguse asetuse tulemusena:

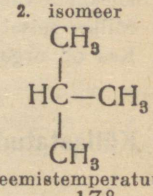
Butaan: C_4H_{10}

1. isomeer



Keemistemperatuur
+1°

2. isomeer

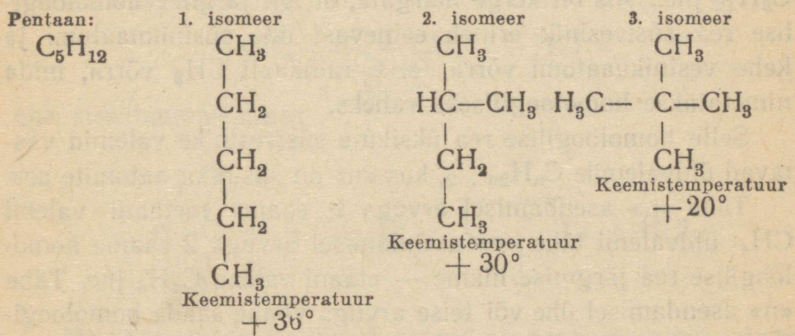


Keemistemperatuur
— 17°

Nendel isomeeridel on erinevad keemistemperatuurid ja teised omadused.

Kui molekulis on 4 süsiniku aatomit, siis on võimalikud ainult kaks isomeeri; süsiniku aatomite arvu suurenemisega suureneb ka võimalike isomeeride arv.

5 süsinikuaatomi sisalduse puhul molekulis võib esineda 3 isomeeri.



Süsivesinikel 7 süsinikuaatomiga molekulis võib olla juba 9 isomeeri, 8 aatomiga — 18 isomeeri, 11 aatomiga — 159 isomeeri, 14 aatomiga — 1855 isomeeri; 20 süsinikuaatomiga süsivesinikel võib isomeeride arv olla väga suur — 21 595.

Eespool nimetatud süsivesinike molekulide ehituses võib märgata teatud sarnasust. Kõikidel juhtudel on süsiniku aatomid omavahel seotud ühekordse seosega (üks kriips) ja kõik teised valentsid on küllastatud vesinikuga.

Süsivesinikke, mille molekulides on süsiniku aatomid üksteisega seotud ühekordse seosega, nimetatakse küllastatud süsivesinikeks.

Sellise molekuli struktuuri puhul on nad võrdlemisi tugeva ehitusega ja puudub kalduvus liitumisreaktsioonidele. Selle tõttu on küllastatud süsivesinikud saanud veel **parafiinide** nimetuse, mis tähendab «vähetoimivad».

Rida aineid, milledel on kindlad ühised omadused, moodus-

tab **homoloogilise rea** («samaste ainete rida»). Antud juhul on meil tegemist metaani homoloogilise reaga (küllastatud süsivesinike reaga ehk parafiinide reaga).

Kui võrrelda metaani rea liikmete (teiste sõnadega — metaani **homoloogide**) valemeid CH_4, C_2H_6, C_2H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12} jne., siis on kerge märgata, et iga järgnev homoloogilise rea süsivesinik erineb eelnevast ühe süsinikuaatomi ja kahe vesinikuaatomi võrra, s. t. radikaali CH_2 võrra, mida nimetatakse **homoloogiliseks vaheks.**

Selle homoloogilise rea üksikute süsivesinike valemid vastavad üldvalemile C_nH_{2n+2}, kus «n» on süsiniku aatomite arv.

Tähe «n» asendamisel arvuga 1 saame metaani valemi CH_4; üldvalemi tähe «n» asendamisel arvuga 2 saame homoloogilise rea järgmise liikme — etaani valemi C_2H_6 jne. Tähe «n» asendamisel ühe või teise arvuga võime saada homoloogilise rea mistahes liikme valemi.

2. Küllastatud süsivesinike füüsilised omadused. Süsivesinike molekulide koostise kvantitatiivne muutumine põhjustab ka kvalitatiivseid erinevusi homoloogilise rea liikmete vahel. Molekulide kvantitatiivse keerukuse suurenemisel kõrgenevad süsivesinike keemis- ja sulamistemperatuurid, suureneb erikaal, vastavalt muutub nende agregaatolek. Süsivesinikud, mille molekulis on 1 kuni 4 süsiniku aatomit, on harilikel tingimustel gaasid; näiteks lihtsaim süsivesinik metaan CH_4 on looduslike gaaside peamiseks kooste-osaks.

Süsivesinikud, mis sisaldavad 5 kuni 15 süsiniku aatomit, on vedelikud; neid süsivesinikke sisaldub näiteks petrooleumis.

Süsivesinikud, mis sisaldavad üle 15 süsiniku aatomi, on tahked ained; nende ainete segu tehniline nimetus on parafiin.

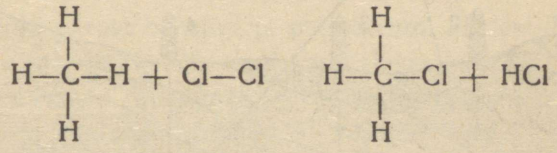
Seega täheldatakse siin eriti hästi kvantiteedi muutumist kvaliteediks; molekulide koostise kvantitatiivsuse keerukuse suurenemine põhjustab omaduste kvalitatiivseid muutusi.

3. Küllastatud süsivesinike keemilised omadused. Nagu eespool märkisime, on küllastatud süsivesinikud väikese keemilise aktiivsusega.

Harilikel tingimustel reageerivad küllastatud süsivesinikud ainult halogeenidega (klooriga, broomiga). Seejuures toimub asendusreaktsioon:

$$CH_4 + Cl_2 = \underset{\text{metüül-kloriid}}{CH_3Cl} + HCl$$

ehk struktuurvalemina:



Metaani molekulis kloori aatom asendab vesiniku aatomi, kloor ühineb molekuli jäägiga — **metüülradikaaliga;** tekkivat ühendit nimetatakse **metüülkloriidiks;** eralduv vesinik ühineb teise klooriaatomiga kloorvesinikuks. See protsess ei peatu valemis näidatud staadiumil, vaid areneb edasi. Lõpptulemusena võivad kõik neli vesiniku aatomit asenduda klooriga ja võib tekkida tetrakloorsüsinik CCl_4. (Tetrakloorsüsinik on mittepõlev vedelik, mille keemistemperatuur on 77°; tal on suur tehniline tähtsus orgaaniliste ainete lahustajana.)

Kloori reageerimine metaaniga toimub rahulikult ainult pimedas või hajutatud valguses. Otseses päikese valguses toimub reaktsioon väga energiliselt — plahvatusega.

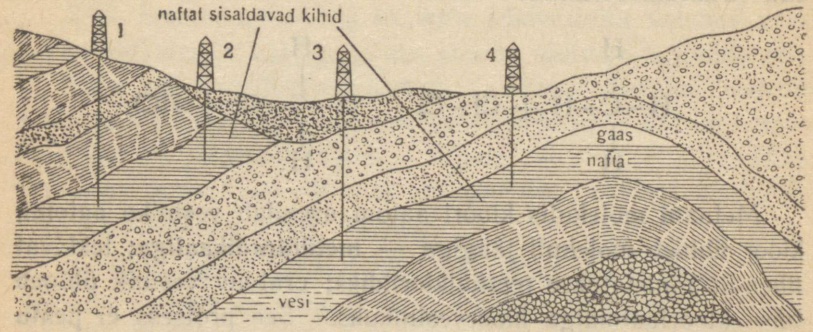
Kõik süsivesinikud on põlevad ained, kuid nagu metaangi, ei ühine hapnikuga harilikul temperatuuril. Põlemise algamiseks on tarvis neid süüdata.

4. Süsinikud ja vedelkütuse probleem. Süsivesinikud on hea kütusena suure tehnilise tähtsusega, kuna nende moleku-

lide mõlemate kooste-elementide — süsiniku ja vesiniku põlemisel eraldub palju soojust.

Eespool märkisime, et sõltuvalt süsiniku aatomite arvust molekulis on süsivesinikud kas gaasilised, vedelad või tahked.

Suurima soojusefekti annab gaasilise kütuse põletamine selle tõttu, et teda on võimalik kõige täielikumalt segada õhuga. Sellega on seletatav nii looduslike kui ka kunstlikult saadavate gaasiliste kütuste laialdane kasutamine.



Joon. 5. Nafta leiukoha geoloogiline läbilõige. 1, 2, 3, 4 — puurimistornid.

Mitte vähem väärtuslik pole ka vedelkütus. Vedelkütuste probleem on eriti suure tähtsusega praegusel auto- ja lennutranspordi ajastul.

5. Nafta. Nafta on terava lõhnaga õline vedelik. Teda leidub paljudes kohtades maakeral, kus ta on mitmesuguses sügavuses läbi immutanud urbsed kivimid (joon. 5).

Nafta põhimise osa moodustab mitmesuguse molekuli keerukuse ja struktuuriga süsivesinike segu. Soojendamise teel on võimalik naftast eraldada erinevate temperatuuride piirides keevad osad.

Seda protsessi, mida nimetatakse fraktsioneerimiseks, teostatakse nafta destilleerimise tehastes. Tema olemus seisab selles, et süsivesinikud, mille molekulides on suurem arv süsiniku aatomeid, keevad ja järelikult destilleeruvad kõrgemal temperatuuril.

Sellisel teel saadakse naftast vedelaid produkte: **bensiini** (fraktsioon, mis keeb kuni 150°; sisaldab süsivesinikke 6 kuni 8 süsinikuaatomiga molekulis); **petrooleumi** (fraktsioon, mis keeb 150—300° piires ja sisaldab süsivesinikke 9 kuni 16 süsinikuaatomiga molekulis).

Naftajääki pärast bensiini ja petrooleumi üledestilleerimist nimetatakse **masuudiks.** Masuuti kasutatakse kütusena või tarvitatakse edasiseks töötlemiseks, mille tulemusena saadakse **määrdeõlid** ja poolvedel produkt — **vaseliin** (vedelate ja tahkete süsivesinike segu).

Mõnedest naftasortidest saadakse veel tahket ainet — **parafiini** (tahkete süsivesinike segu).

Pärast määrdeõlide eraldamist masuudist jääb järele tõrvataoline mass — **gudroon,** mida kasutatakse laialdaselt teede bitumineerimiseks.

Bensiini ja petrooleumi erinevatest keemistemperatuuridest on tingitud ka nende erinev tuleohtlikkus. Bensiin, mille kõik sordid keevad alla 150°, aurub niivõrd kergesti, et tema pinna kohal on alati märgatav hulk kergesti süttivaid aurusid. Kui bensiinile lähendada tuli, siis bensiin süttib otsekohe (sellest ongi tingitud bensiini tuleohtlikkus). Petrooleumi juures seda me ei tähelda, kui ta on hästi puhastatud ja ei sisalda bensiini. Bensiini kasutamine petrooleumi jaoks määratud seadmeis — petrooleumilampides, priimustes jne. on väga ohtlik, sest väga kergesti võib tekkida plahvatus.

Naftal on kivisõe kõrval väga suur rahvamajanduslik tähtsus. Käesoleval viisaastakul suureneb märgatavalt meie tehaste

poolt väljalastavate autode, traktorite, mootorvedurite, jõe- ja merelaevade, lennukite ja mitmesuguste jõumasinate arv, mis tarvitavad naftasaadusi. Seoses sellega suureneb tunduvalt ka naftasaaduste tarvidus.

Nafta varude poolest oleme maailmas esikohal. Eriti suures ulatuses on arenenud naftatootmise tööstus nõukogude võimu aastail.

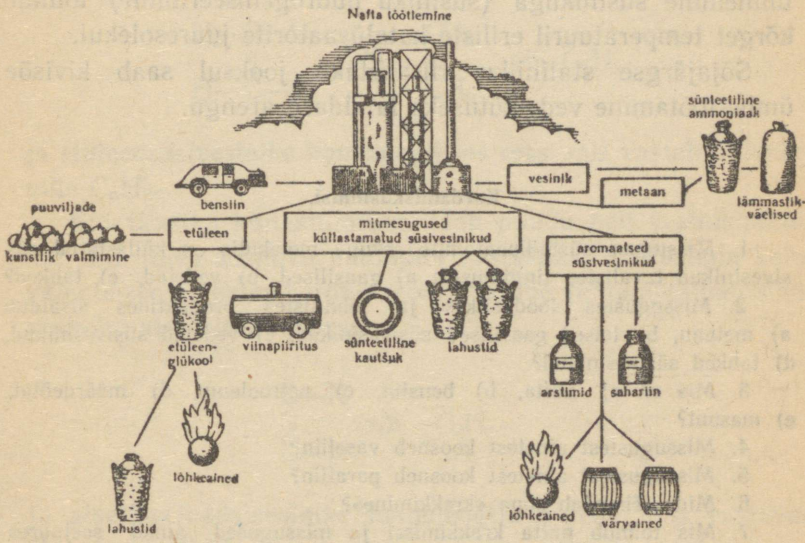
A. 1940 oli nafta toodang võrreldes 1913. a. kolmekordne. A. 1950 toodetakse niisama palju naftat, kui palju tootsid a.1937 Mehhiko, Holland, India, Iraan ja Rumeenia kokku.

N a f t a k r a k k i m i n e. Autotranspordi ja lennunduse hoogsa arengu tõttu ei jätku naftast saadavast bensiinist kõikide vajaduste katmiseks, sest paremal juhul õnnestub naftast saada kuni 20% bensiini, jääk on kõrgemal temperatuuril keevad ühendid. Seoses sellega kerkib keemia ette ülesanne leida bensiini saamiseks teisi meetodeid. Hõlpus tee selle küsimuse lahendamiseks leiti, lähtudes Butlerovi poolt loodud orgaaniliste ainete ehituse teooriast.

Nafta fraktsioneerimisel saadud kõrge keemistemperatuuriga produktid ei ole kõlblikud mootorite kütuseks. Nende kõrge keemistemperatuur on tingitud sellest, et neis sisalduvatel süsivesinike molekulidel on liiga pikad süsinikuaatomite ahelad. Kui lagundada suured molekulid väiksemateks osadeks, et tekiksid molekulid, mis sisaldaksid kuni 8 süsinikuaatomit, siis saame bensiini tüüpi madala keemistemperatuuriga ained.

Seda teed kasutas vene insener **V. G. Šuhhov,** kes a. 1891 töötas välja keerulise ehitusega süsivesinike lagundamise menetluse, mida pärast hakati nimetama **krakkimiseks** (mis tähendab lagundamist). Krakkimisel kuumutatakse naftat või selle esialgse fraktsioneerimise tulemusena saadavat masuuti tugevasti (kuni 600°-ni) ilma õhu juurdepääsuta. Neis tingimustes

toimub pikkade süsinikuaatomite ahelate lagundumine ja tekivad väiksema süsinikuaatomite arvuga molekulid. Selle tulemusena saadakse madalal temperatuuril keev mootori kütus (bensiin) ja teised väärtuslikud ained (joon. 6).



Joon. 6. Nafta töötlemine ja saadavate produktide kasutamise peamised suunad.

Meil kasutatakse krakkimist nafta töötlemiseks laialdaselt. Krakkimine tõstis märgatavalt bensiini väljatulekut. Meie Groznõi naftast, näiteks, saadakse fraktsioneerimise teel 16% bensiini ja 59% masuuti. Masuudi krakkimine annab täiendavalt veel 58% bensiini. Nii on bensiini üldine väljatulek üle 70%.

Krakkimisel on suur tähtsus veel selle tõttu, et tema abil saadud bensiin on paremaks mootori kütuseks kui tavaline bensiin.

Seoses loodusliku vedelkütuse allika — nafta piiratud varudega kerkis teadlaste ette küsimus, kuidas saada **sünteetilist** vedelkütust. Käesoleval ajal on see probleem lahendatud: vedelat kütust on võimalik sünteesida söest ja vesinikust. Vesiniku ühinemine süsinikuga (süsiniku hüdrogeniseerimine) toimub kõrgel temperatuuril eriliste katalüsaatorite juuresolekul.

Sõjajärgse stalinliku viisaastaku jooksul saab kivisõe ümbertöötamine vedelkütuseks laialdase arengu.

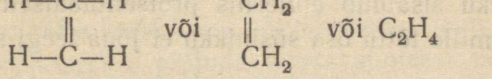
Kordamisküsimusi.

1. Missuguse süsinikuaatomite arvuga molekulis on küllastatud süsivesinikud tavalistes tingimustes a) gaasilised, b) vedelad, c) tahked?
2. Missugustes looduslikes ja tehnilistes produktides sisaldub a) metaan, b) teised gaasilised süsivesinikud, c) vedelad süsivesinikud, d) tahked süsivesinikud?
3. Mis on a) nafta, b) bensiin, c) petrooleum, d) määrdeõlid, e) masuut?
4. Missugustest ainetest koosneb vaseliin?
5. Missugustest ainetest koosneb parafiin?
6. Mida tähendab sõna «krakkimine»?
7. Mis toimub nafta krakkimisel ja missugused ained seejuures tekivad?

III. Küllastumata süsivesinikud.

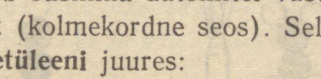
On olemas suur arv orgaanilisi aineid, milledes süsiniku aatomid on ühendatud vesiniku või mõne teise elemendi aatomite väiksema arvuga, kui on tarvilik süsiniku aatomi kõigi valentside küllastamiseks. Neil juhtudel küllastavad naabruses asuvate süsiniku aatomite vabaks jäänud valentsid üksteist ja selliselt tekivad süsiniku aatomite vahel kahekordsed ja kolmekordsed seosed. Struktuurvalemites näidatakse neid seoseid vastava arvu kriipsukestega aatomite vahel.

Kui täieliku küllastumiseni jääb puudu kaks vesiniku aatomit, siis tuleb süsiniku aatomitel omavahel küllastada kaks valents-seost (kahekordne seos); selline juhtum esineb süsivesinikus **etüleenis:**



ja **etüleensüsivesinike homoloogilises reas,** mis vastab üldvalemile C_nH_{2n}.

Kui täieliku küllastumiseni jääb puudu neli vesinikuaatomit, siis tuleb süsiniku aatomitel vastastikku küllastada kolm valents-seost (kolmekordne seos). Selline juhtum esineb süsivesiniku **atsetüleeni** juures:

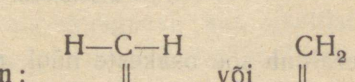


ja **atsetüleen-süsivesinike homoloogilises reas,** mis vastavad üldvalemile C_nH_{2n-2}.

Kahekordsete ja kolmekordsete seostega süsivesinikud said nimetuse **küllastumata süsivesinikud.**

Lihtsamad küllastumata süsivesinikud, mille valemid on toodud eespool — etüleen ja atsetüleen, samuti ka neile vastav küllastatud süsivesinik etaan on gaasilised põlevad ained. Puhtal kujul süütamisel põlevad nad rahulikult, segus õhuga aga annavad tugeva plahvatuse.

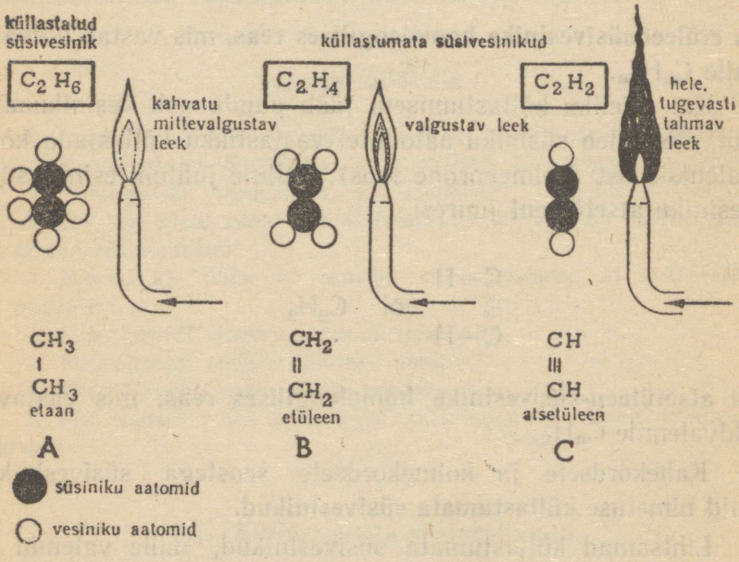
1. **Etüleen** C_2H_4;



Etüleen põleb õhus valgustava leegiga (joon. 7, B), andes süsihappegaasi ja vee:

$$\underset{\text{etüleen}}{C_2H_4} + 3O_2 \xrightarrow{\text{(põlemine)}} 2CO_2 + 2H_2O$$

Süsinikku sisaldub etüleenis protsentuaalselt rohkem kui metaanis, mille tõttu osa süsinikku ei jõua leegi sisemuses ära



Joon. 7. Süsivesinikud kahe süsinikuaatomiga molekulis, kuid mitmesuguse vesinikuaatomite arvuga (erinev arv valents-seoseid süsiniku aatomite vahel).

Joonisel on näidatud nende gaaside leegi iseloom: leegi heledus suureneb süsiniku suhtelise sisalduse suurenemisega. A — etaan; B — etüleen; C — atsetüleen.

põleda ja eraldub söe osakeste näol, mis kuumenedes hakkavad hõõguma ja teevad leegi valgustavaks. (Kõik katsed etü-

leeniga vajavad suurt ettevaatust, sest tema segu õhuga plahvatab väga suure jõuga ja nõu puruneb peenteks tükkideks.)

Laboratoorsetes tingimustes saadakse etüleeni viinapiiritusest selle soojendamisel koos väävelhappega. Toimuva reaktsiooni võrrandit vaatleme alkoholide käsitlemisel.

Tehnilisteks otstarveteks kasutatakse tavaliselt etüleeni, mida saadakse nafta krakkimise kõrvalainena (joon. 6).

Etüleeni kasutatakse paljude ainete sünteesi lähteainena: viinapiirituse, lahustite, lõhkeainete valmistamisel.

Esimese Maailmasõja ajal kasutasid sakslased etüleeni kõige ohtlikuma keemilise ründeaine — ipriidi valmistamiseks.

Huvitavalt mõjub etüleen valmimata viljadele (tomatid, sidrunid); õhus, mis sisaldab veidi etüleeni, valmivad nad kiiresti, mille tõttu teda selleks otstarbeks kasutataksegi.

2. **Atsetüleen** C_2H_2;

struktuurvalem: $\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$.

Atsetüleen põleb, andes seejuures süsihappegaasi ja vee:

$$\underset{\text{atsetüleen}}{2C_2H_2} + 5O_2 \xrightarrow{\text{(põlemine)}} 4CO_2 + 2H_2O$$

Atsetüleen põleb väga heleda, valgustava leegiga (joon. 7, C), sest ta sisaldab väga palju süsinikku (92%).

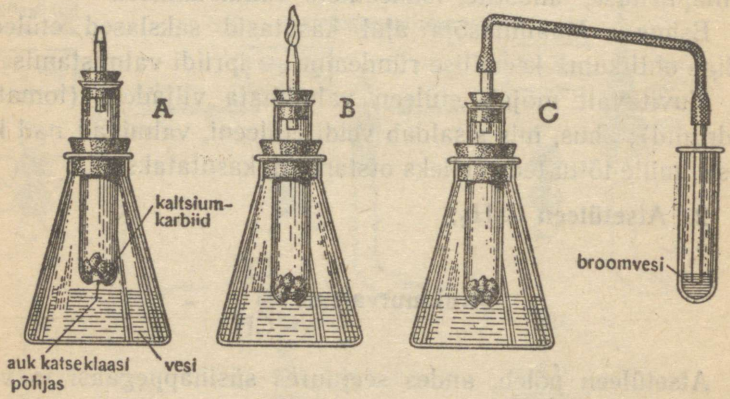
Tema põlemisel eraldub palju soojust, mille tõttu kasutatakse teda metallide keevitamisel ja lõikamisel.

Atsetüleeni tuleb kasutada suure ettevaatusega, sest segus õhuga annab ta üsna suure plahvatuse, peale selle on ta väga mürgine. Sellepärast valgustusgaasi, mis sisaldab tavaliselt atsetüleeni, puhastatakse gaasivabrikutes hoolikalt atsetüleeni lisandist.

Laboratoorsetes tingimustes, samuti ka tehniliseks otstarbeks saadakse atsetüleeni vee toimel kaltsiumkarbiidisse. Viimane saadakse söe ja lubja kuumutamisel elektriahjus.

$$CaO + 3C = \underset{\text{kaltsium-karbiid}}{CaC_2} + CO\uparrow$$

Atsetüleeni saamiseks laboratooriumis on käepärane kasutada joonisel 8, A kujutatud seadist. See valmistatakse läbi-



Joon. 8. Seadis atsetüleeni saamiseks. *A* — seadis valmis kujul (katseklaas on asetatud vee kohale); *B* — seadis tegevuses (katseklaas on vette lastud kuni vajaliku sügavuseni); *C* — atsetüleeni läbilaskmine broomveest (või kaaliumpermanganaadi lahusesse).

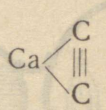
torgatud põhjaga katseklaasist. Seadise tegevusse rakendamiseks lastakse katseklaasi põhi koos katseklaasis oleva kaltsiumkarbiidiga vette; otsekohe algab atsetüleeni eraldumine:

$$CaC_2 + 2H_2O = \underset{\text{atsetüleen}}{C_2H_2\uparrow} + Ca(OH)_2\,.$$

Reaktsiooni katkestamiseks tõstetakse katseklaas veest välja. Kasutades seda seadist võib ka atsetüleeni põlema

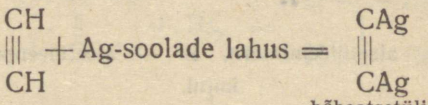
panna, algul aga tuleb ära oodata, kuni õhk on katseklaasist välja tõrjutud (ettevaatuse mõttes on kasulik seadis mähkida kâterätikusse).

Katseid atsetüleeniga tuleb teostada tõmbekapis, ja kui seda pole, siis seadis põleva atsetüleeniga tuleb klassiruumist välja viia ja kustutada leek sel teel, et tõstetakse katseklaas veest välja.

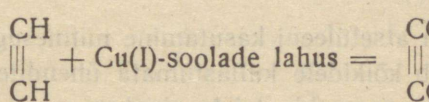
Kaltsiumkarbiidi struktuurvalem on 

Valemist nähtub, et kaltsiumkarbiid on saadud kahe vesinikuaatomi asendamise teel atsetüleeni molekulis kahevalentse kaltsiumiga. Atsetüleeni molekulis võib vesinikku asendada ka vasega, hõbedaga jne. See nähtus on atsetüleeni omapäraks.

Vesiniku asendamise produkte vasega ja hõbedaga on võimalik saada atsetüleeni toimel nende metallide sooladesse:



hõbeatsetüliid



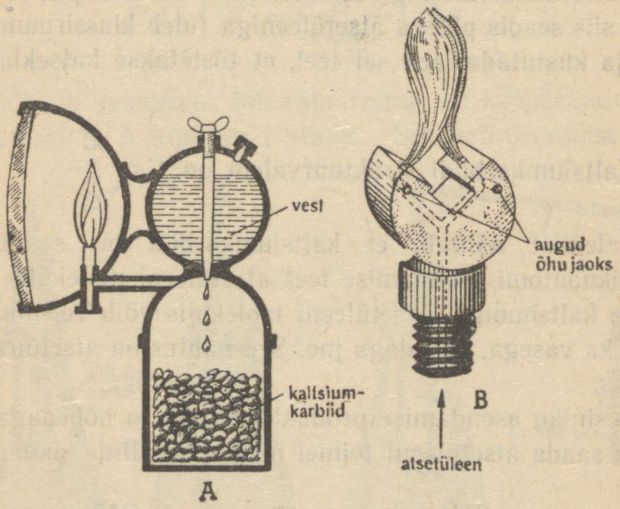
vask(I)atsetüliid

(vask on selles ühendis ühevalentne).

Hõbeatsetüliid ja vask(I)atsetüliid plahvatavad kergesti, seepärast tehniline aparatuur, mida kasutatakse atsetüleeni saamiseks ja mis on valmistatud vasest, kaetakse seest tinaga (atsetüleen ei reageeri tinaga).

Kaltsiumkarbiidi kerge valmistamise tõttu on atsetüleen kergesti kättesaadav materjal ja on laialdaselt kasutatav. Teda

kasutatakse valgustamiseks (joon. 9), metallide keevitamiseks ja lõikamiseks ning mitmesuguste orgaaniliste ainete sünteesi lähteaineks (viinapiiritus, äädikhape, sünteetiline kummi jne.).



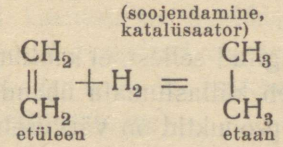
Joon. 9. A — atsetüleenilatern, B — atsetüleenpõleti suurendatud kujul.

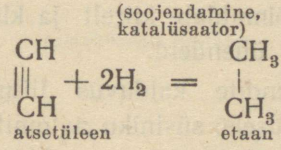
Etüleeni ja atsetüleeni kasutamine mitmesugusteks sünteesideks põhineb kõikidele küllastumata ühenditele ühisel omadusel kergesti reageerida teiste ainetega.

3. Küllastumata ühendite ühised keemilised omadused.

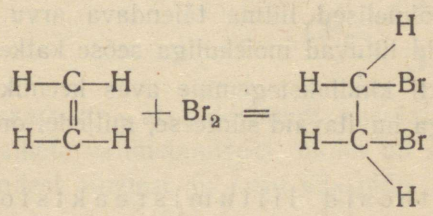
a) Liitumisreaktsioon. Küllastumata ühendite iseloomustavaks omaduseks on nende võime kahekordse või kolmekordse seose kohal liita vesiniku või teiste elementide aatomeid; selle tulemusena muutuvad nad küllastatuks.

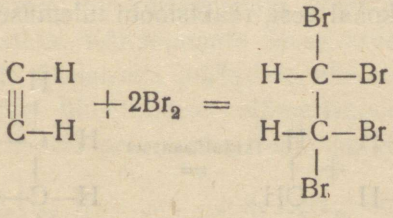
Vesiniku liitumine etüleeni või atsetüleeniga, mis toimub katalüsaatori (nikli jt.) juuresolekul soojendades, annab ühe ja sama saaduse — etaani.





Liitumisreaktsiooni võib jälgida broomiga reageerimisel. See reaktsioon toimub tavalistes tingimustes.





Katseks kasutatakse broomvett. Küllastumata ühendisse, näit. etüleenisse toimimisel broomvee kollane värvus kaob kohe, sest tekkivad ained on värvusetud.

b) Oksüdeerumisreaktsioon. Küllastumata süsivesinikud oksüdeeruvad kergesti. Kui juhtida etüleeni või atsetüleeni läbi kaaliumpermanganaadi lahuse (roosa värvusega), siis valastub see otsekohe (valastumine toimub happelises keskkonnas paremini).

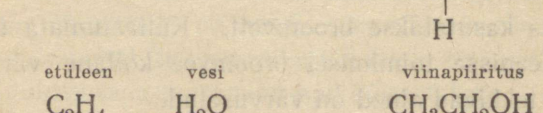
Valastumine on tingitud sellest, et kaaliumpermangaat eraldab hapniku, mis läheb küllastumata ühendi oksüdeerimiseks, kusjuures reaktsiooni produktid on värvusetud.

See reaktsioon võimaldab kiirelt ja kindlalt avastada ja tõestada küllastumata ühendeid.

Küllastumata ühendite kalduvus liitumisreaktsioonidele viitab huvitavale nähtusele: süsiniku aatomite vahelistest seostest on püsiv ainult ühekordne seos, kahekordne ja kolmekordne seos on ebapüsiv ning katkeb kergesti, muutudes ühekordseteks seosteks. Sellepärast on küllastumata ühendite molekulid võimelised liitma täiendava arvu uusi aatomeid. Need aatomid liituvad molekuliga seose katkemise kohal.

Selle fakti kindlakstegemine avas keemikutele võimaluse teostada väga huvitavaid sünteese, milledel on suur praktiline tähtsus.

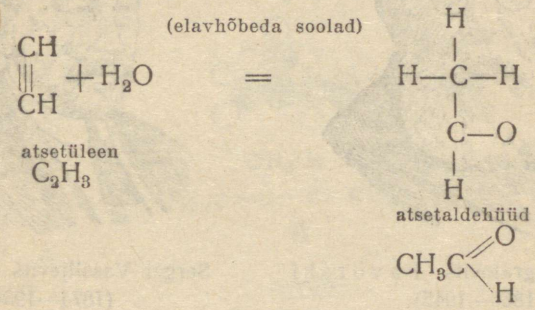
c) Sünteesid liitumisreaktsiooni alusel. Katalüsaatori toimel liitub kergesti etüleeniga kahekordse seose katkemise kohal vesi, reaktsiooni tulemusena tekib viinapiiritus.



etüleen	vesi	viinapiiritus
C_2H_4	H_2O	CH_3CH_2OH

Selle reaktsiooni teostas esimesena **A. M. Butlerov,** kasutades katalüsaatorina väävelhapet. Selle tehniline rakendamine teostus alles meie päevil, kui leiti odav etüleeni allikas (saadakse nafta krakkimisel).

Käesoleval ajal kasutatakse laialdaselt ka vene teadlase **M. G. Kutšerov'i** poolt avastatud vee ja atsetüleeni liitumise reaktsiooni elavhõbeda soolade juuresolekul (viimastel on antud juhul katalüütiline toime).



Reaktsiooni saadust — atsetaldehüüdi kasutatakse äädikhappe ja teiste ainete valmistamiseks, millel on suur praktiline tähtsus (nendest ainetest on juttu edaspidi).

d) Polümeriseerumise reaktsioon. Suure praktilise tähtsusega on küllastumata ühendite kalduvus erilisteks muundusteks. Küllastumata seose arvel võivad nende molekulid liituda üksteisega pikkadeks ahelateks või rõngasteks. Seda nähtust nimetatakse **polümerisatsiooniks.**

Skemaatiliselt võib polümerisatsiooni kujutada järgmiselt:

$$\underset{\text{x molekuli}}{C_nH_{2n} + C_nH_{2n} + \ldots\ldots + C_nH_{2n}} = \underset{\text{üks molekul}}{(C_nH_{2n})x}$$

Polümerisatsiooni nähtus on sünteetilise kautšuki valmistamise protsessi aluseks.

4. **Kautšuk.** Looduslikku kautšukit saadakse troopiliste taimede piimjast mahlast (Ameerika, Aafrika, India) ja taimedest, mis kasvavad NSV Liidus (Kesk-Aasia), nagu koksagõss, tausagõss (joon. 10, A), guajuula jt.



Aleksei Jevgrafovitš Favorski (1860—1945).

Kuulus vene keemik-orgaanik. Sai kuulsaks oma töödega atsetüleeni ja teiste küllastumata süsivesinike polümeriseerumise alal.

Töötas välja sünteetilise kautšuki tootmise viisi. Favorski tööd ja ideed soodustasid oluliselt edasisi keemia edusamme kautšuki sünteesi realiseerimisel tööstuses, samuti ka paljusid teisi sünteese, mille lähteaineks on atsetüleen või selle derivaadid.

1920. aastast oli ta NSV Liidu Teaduste Akadeemia tegevliige, 1940. a. Stalini preemia laureaat. A. 1945 anti talle sotsialistliku töö kangelase nimetus.



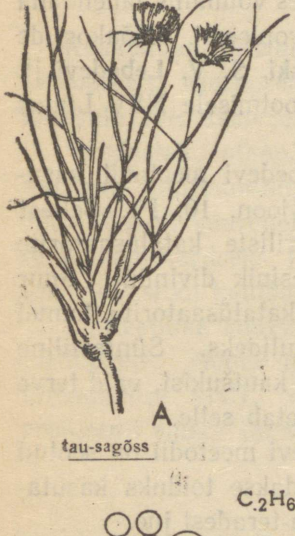
Sergei Vassiljevitš Lebedev (1874—1934).

Töötas välja sünteetilise kautšuki tööstusliku tootmise viisi divinüülist, mida saadakse viinapiiritusest.

Ta teostas rea klassikalisi töid küllastumata süsivesinike hüdrogeenimise ja polümeriseerumise alal.

A. 1932 valiti NSV Liidu Teaduste Akadeemia tegevliikmeks. Sünteetilise kautšuki tootmise katsetehas, mis töötas Lebedevi meetodil, lasti käiku a. 1930. Varsti pärast seda alustasid tööd suured tehased ja a. 1935 saadi juba 25 tuhat tonni kõrgeväärtuslikku sünteetilist kautšukit.

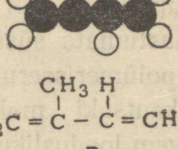
Kautšuk on viie süsinikuaatomiga küllastumata süsivesiniku — isopreeni polümeriseerumise saadus; isopreeni molekul on kahe kahekordse seosega (joon. 10, B).

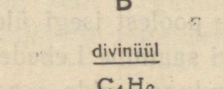


A

isopreen

C_5H_8





B

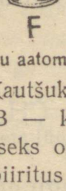
$(C_5H_8)n$

looduslik kautšuk

C

tau-sagõss



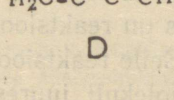


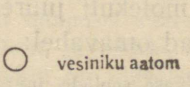
F

C_2H_6O

divinüül

C_4H_6





D

$(C_4H_6)n$

sünteetiline kautšuk

E

süsiniku aatom vesiniku aatom hapniku aatom

Joon. 10. Kautšuk. A — kautšukit andev taim; kautšuk asub varres ja juurtes; B — küllastumata süsivesinik isopreen, mille polümeriseerumise tulemuseks on looduslik kautšuk; C — loodusliku kautšuki valem; F — viinapiiritus — sünteetilise kautšuki saamise lähteaine Lebedevi meetodil; D — kallastumatu süsivesinik divinüül; E — divinüüli polümeriseerumise produkti — sünteetilise kautšuki valem.

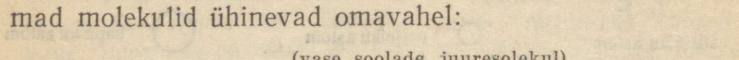
Kui katseklaasis soojendada kautsukit, siis laguneb see lihtsamateks vedelateks ja gaasilisteks küllastumata süsivesinikeks. Nende küllastumatust on kerge kindlaks teha broomvee või kaaliumpermanganaadi lahuse valastamise teel. Kautšuki koostise selgitamise tõttu avanes võimalus lahendada sünteetilise kautšuki valmistamise probleemi. Nõukogude teadlaste — akadeemikute **A. J. Favorski, S. V. Lebedevi** jt. tööd panid aluse sünteetilise kautšuki tootmisele NSV Liidus varem kui teistes maades.

Sünteetilise kautšuki saamiseks Lebedevi meetodil kasutatakse lähtematerjalina viinapiiritust (joon. 10, F). Sellest saadakse keemiliste muunduste teel eriliste katalüsaatorite juuresolekul esmalt küllastumata süsivesinik divinüül. Suur arv divinüüli molekule polümeriseerub katalüsaatorite toimel suurteks sünteetilise kautšuki molekulideks. Sünteetiline kautšuk pole sugugi halvem looduslikust kautšukist, vaid terve rea tehniliste omaduste poolest isegi ületab selle.

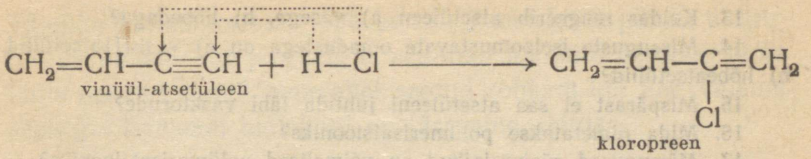
Sünteetilise kautšuki saamine Lebedevi meetodil on seotud suure hulga piirituse kuluga, mida saadakse toiduks kasutatavaist toorainetest — kartulist, kõrsvilja-teradest jne.

Favorski avastas kautšuki saamise meetodi, kus lähteaineks on atsetüleen, mis vabastab vajadusest kulutada kautšuki saamiseks toitaineid.

Selle meetodi aluseks on reaktsioon, mis toimub atsetüleeniga vase juuresolekul. Selle reaktsiooni puhul vesiniku aatom läheb ühe atsetüleeni molekuli juurest teise juurde ja mõlemad molekulid ühinevad omavahel:



Tekkiv vinüül-atsetüleen liitub teatud tingimustes kloorvesinikuga:



Reaktsiooni tulemusena saadakse divinüüli kloorderivaat — **kloropreen.** Kloropreen polümeriseerub ja annab sünteetilise kautšuki, mis mõnedelt omadustelt ületab loodusliku kautšuki.

Viisaastaku plaani kohaselt suureneb sünteetilise kautšuki tootmine mittetoitaineist kuni 38% kautšuki toodangust. 1950. aastal suureneb kautšuki toodang eelsõjaaegsega võrreldes kahekordseks. Peale selle organiseeritakse suures ulatuses loodusliku kautšuki tootmist.

Sünteetilise kautšuki tootmise alal kuulub prioriteet vene teadlastele. Nende tööd, alates Butlerovi tööst (isobutüleeni tihendamise alal), on selle orgaanilise keemia tähtsaima probleemi eduka lahendamise tagatiseks.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse küllastumata ühenditeks?
2. Mispärast küllastumata ühendid kalduvad liitmisreaktsioonidele ja oksüdeeruvad kergesti?
3. Missuguste reaktsioonide abil on kerge kindlaks teha küllastumata ühendeid?
4. Missugune on etüleeni homoloogilise rea üldvalem?
5. Mispärast etüleeni rea süsivesinikud on küllastumata?
6. Mida saame vesiniku liitumisel etüleeniga?
7. Kuidas saadakse etüleeni ja milleks teda kasutatakse?
8. Missugune on atsetüleeni rea üldvalem?
9. Kuidas saadakse atsetüleeni ja milleks teda kasutatakse?
10. Mispärast kasutatakse atsetüleeni valgustamiseks ning metallide keevitamiseks ja lõikamiseks?
11. Missugused ettevaatus-abinõud on vajalikud atsetüleeni kasutamisel ja mispärast?
12. Mispärast atsetüleen kaldub liitumisreaktsioonidele?

13. Kuidas reageerib atsetüleen a) vasega, b) hõbedaga?
14. Missuguste iseloomustavate omadustega on a) vask(I)atsetüliid, b) hõbeatsetüliid?
15. Mispärast ei saa atsetüleeni juhtida läbi vasktorude?
16. Mida nimetatakse polümerisatsiooniks?
17. Missugused süsivesinikud on võimelised polümerisatsiooniks?
18. Milles seisab polümerisatsiooni protsess?
19. Mis on kautšuk?
20. Mis toimub kautšuki soojendamisel?
21. Kuidas saadakse sünteetilist kautšukit?

IV. Tsüklilised süsivesinikud.

Peale süsivesinike, mille molekulid kujutavad lahtisi pikki ahelaid, on olemas süsivesinikud, mille molekulidel on rõngataoline või, nagu öeldakse, tsükliline ehitus.

Näiteks võiks olla **tsüklo-heksaan** C_6H_{12} (tema ehitus on kujutatud joonisel 3, C).

Paljud tsüklilised ühendid on suure püsivusega, nagu lahtise ahelaga küllastatud süsivesinikudki.

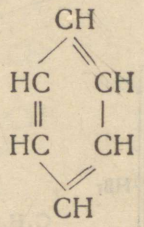
Tsüklo-heksaani ja temataolisi süsivesinikke leidub teatud naftasortides. Selle tõttu nad said veel nimetuse **nafteenid.** Eriti palju on neid kaukaasia ja galiitsia naftas. Suured uurimused nafteenide ja nende muutumise kohta rasvhapeteks, aromaatseteks süsivesinikeks ja teisteks ühenditeks on teostatud akadeemik **N. D. Zelinski** ja tema õpilaste poolt. Nende poolt on loodud orgaanilise keemia eri osa — nafta keemia.

V. Aromaatsed süsivesinikud.

1. Bensool. Suletud süsiniku aatomite ahelaga ühendite hulgas on huvitavaim süsivesinik **bensool.**

Bensooli molekulis on 6 aatomit süsinikku, mis on ühendatud rõngana, ja 6 aatomit vesinikku. Tema valem on C_6H_6.

Täieliku küllastumiseni jääb bensooli molekulis puudu 6 aatomit vesinikku. Siit järgneb, et süsiniku aatomid bensooli molekulis peavad olema omavahel seotud rohkem kui ühe valentsseosega. Bensooli molekulil on järgmine ehitus:



Bensooli füüsilised ja keemilised omadused. Bensool on iseloomuliku lõhnaga värvusetu vedelik, mis keeb 80° temperatuuril.

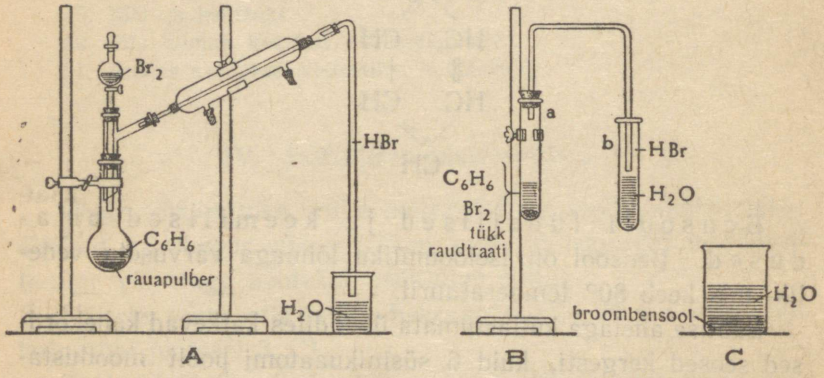
Lahtise ahelaga küllastumata ühendites katkevad kahekordsed seosed kergesti, kuid 6 süsinikuaatomi poolt moodustatud bensoolirõngas on suure püsivusega. See nähtub juba sellest, et bensool ei valasta broomvett ega kaaliumpermanganaadi lahust.

Keemiliste omaduste poolest sarnaneb bensool küllastatud süsivesinikega. Nagu neid, nii ka bensooli iseloomustavad asendusreaktsioonid. Näiteks broomi toimel bensoolisse raua juuresolekul (on katalüsaator) toimub vesiniku aatomi asendamine broomiga:

$$\underset{\text{bensool}}{C_6H_6} + Br_2 \xrightarrow[\text{(katalüsaatori juuresolekul)}]{} \underset{\text{broombensool}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{broomvesinik}}{HBr}\uparrow$$

Joonisel 11 näidatud seadises eraldub broomvesinik torust, raske gaasina ta vajub alla ja lahustub vees. Lahuses tekkinud broomvesinikhapet saab avastada hõbenitraadi abil (tekib kollane hõbebromiidi sade).

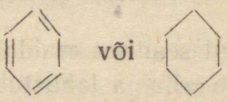
Broombensool jääb kolbi (või katseklaasi). Et paremini broombensooli tundma õppida, valatakse nõu sisu klaasi, milles on külm vesi; broombensool koguneb klaasi põhja raske vedelikuna, mis on värvunud tumedaks broomi lisandi tõttu (joon. 11, C).



Joon. 11. Broombensooli saamine. A — laboratoorne seadis; B — lihtsustatud seadis; C — klaas saadud broombensooliga (veekihi all).

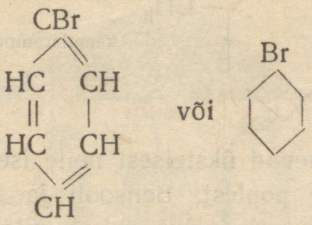
Bensoolirõnga püsivus väljendub ka tema allesjäämises mitmesuguste reaktsioonide puhul, kus bensooli molekulis olev vesinik asendub teiste aatomitega või aatomite rühmadega — radikaalidega. Bensoolirõngas kuulub paljude orgaaniliste ainete molekulide koostisse.

Lihtsustamiseks kujutatakse bensooli molekuli leppeliselt kuusnurgana, näitamata süsiniku ja vesiniku aatomite arvu:



Bensooli derivaadid näidatakse kuusnurkadena, mille nurkade juurde kirjutatakse nende elementide aatomite sümbolid

või radikaalide valemid, mis asendasid vesiniku. Näiteks broombensooli C_6H_5Br võib kujutada järgmiste struktuurvalemite abil:

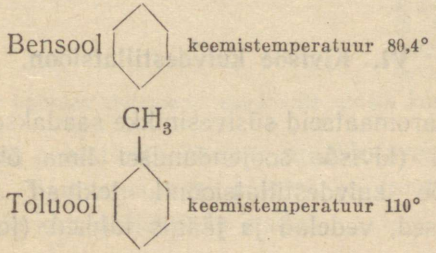


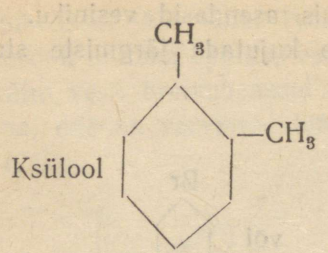
Bensool ja tema derivaadid kannavad üldnimetust **aromaatsed ühendid.** Sellise nimetuse said need ained selle tõttu, et mõnedel neist on meeldiv lõhn.

2. **Bensooli homoloogid.** Bensool on aromaatsete ühendite lihtsaimaks esindajaks.

Bensooli homoloogide rida saab tuletada bensooli vesiniku aatomite asendamise teel süsivesinike radikaalidega. Lihtsaima homoloogi saame vesiniku asendamisel ühevalentse metüüli radikaaliga CH_3, mis on metaani molekul ilma ühe vesinikuaatomita.

Ühe või mitme vesinikuaatomi asendamisel bensoolirõngas metüüli radikaaliga tekivad bensooli mitmesugused homoloogid:





Ksülool keemistemperatuur 142°

Need ained erinevad üksteisest neile iseloomulike lõhnade ja teiste omaduste poolest. Bensooli ja tema homoloogide keemiliste omaduste erinevust saab kindlaks määrata nende toime abil kaaliumpermanganaadi lahusesse, mis on hapustatud väävelhappega. Bensool ei valasta seda lahust isegi soojendades, toluool ja ksülool aga valastavad kiiresti, sest toimub bensoolirõngaga seotud radikaalide oksüdeerumine.

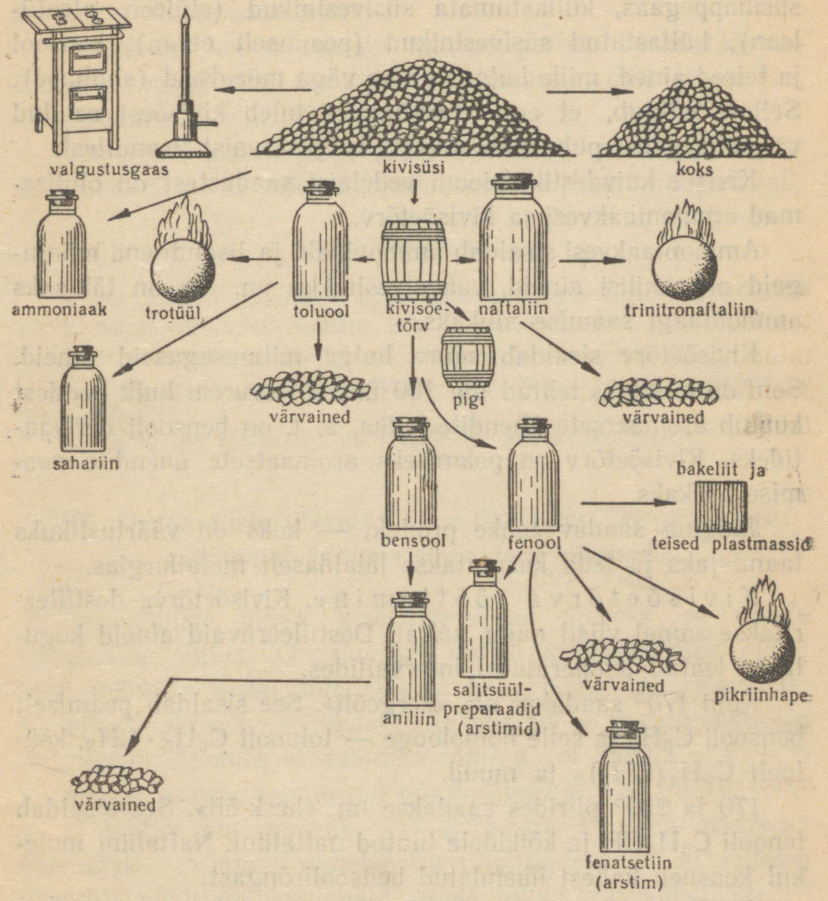
Kordamisküsimusi.

1. Kirjutage bensooli struktuurvalem.
2. Missugused reaktsioonid iseloomustavad bensooli?
3. Milles seisab bromeerimise reaktsioon?
4. Mida nimetatakse bensoolirõngaks?
5. Kuidas nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad bensoolirõngast?
6. Missugune osa bensooli derivaatide molekulist oksüdeerub kergesti, kas tuum või kõrvalahel?
7. Kuidas reageerib kaaliumpermanganaadi lahus bensooliga ja tema homoloogidega?

VI. Kivisöe kuivdestillatsioon.

Suur hulk aromaatseid süsivesinikke saadakse kivisöe kuivdestillatsioonil (kivisöe soojendamisel ilma õhu juurdepääsuta). Kivisöe kuivdestillatsioonil tekivad mitmesugused ained: gaasilised, vedelad ja jäägis tahked (joon. 12).

Saadavat gaasi varemalt kasutati valgustamiseks, mille tõttu teda nimetatakse praegugi **valgustusgaasiks.** Praegu



Joon. 12. Kivisõe kuivdestillatsioonil saadavate ainete kasutamise skeem.

kasutatakse teda peamiselt kütusena nii tööstuses kui ka kodumajapidamises. Valgustusgaasi põletatakse metallurgia-ahjudes, aurukatelde küttekolletes ja mujal.

Valgustusgaasi peamisteks kooste-osadeks on vesinik ja metaan; lisanditena esinevad lämmastik, süsinikoksüüd ja süsihappegaas, küllastumata süsivesinikud (etüleen, atsetüleen), küllastatud süsivesinikud (peamiselt etaan), bensool ja teised ained, mille hulgas on ka väga mürgiseid (sinihape). Sellest nähtub, et enne tarvitamist tuleb kivisöest saadud valgustusgaasi puhastada tervist kahjustavaist lisanditest.

Kivisöe kuivdestillatsiooni vedelaist saadustest on olulisemad ammoniaakvesi ja kivisöetõrv.

Ammoniaakvesi sisaldab ammoniaaki ja lisanditena mõningaid orgaanilisi aineid, väävelvesinikku jm. Ta on tähtsaks ammoniaagi saamise allikaks.

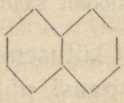
Kivisöetõrv sisaldab suure hulga mitmesuguseid aineid. Seni on kindlaks tehtud üle 100 ühendi; suurem hulk nendest kuulub aromaatsete ühendite hulka, s. t. on bensooli derivaatideks. Kivisöetõrv on peamiseks aromaatsete ühendite saamise allikaks.

Jäägina saadav tahke produkt — koks on väärtuslikuks taandajaks ja teda kasutatakse laialdaselt metallurgias.

K i v i s ö e t õ r v a t ö ö t l e m i n e. Kivisöetõrva destilleeritakse samal viisil nagu naftat. Destilleeruvaid aineid kogutakse teatud temperatuuri intervallides.

Kuni 170° saadakse nn. «kergeõli». See sisaldab peamiselt bensooli C_6H_6 ja selle homolooge — toluooli $C_6H_5 \cdot CH_3$, ksülooli $C_6H_4(CH_3)_2$ ja muud.

170 ja 230° piirides saadakse nn. «kesk-õli». See sisaldab fenooli C_6H_5OH ja kõikidele tuntud naftaliini. Naftaliini molekul koosneb kahest ühendatud bensoolirõngast:



Õli jahtumisel sadeneb naftaliin välja tahkel kujul.

Üle 230° saadakse produkt, mis sisaldab keerulisemaid aromaatilisi ühendeid. Saadud õlisid töödeldakse edasi nendes leiduvate ainete saamiseks.

Kivisöetõrv on tooraineks mitmesugustele keemiatööstuse harudele värvainete, arstimite, plastmasside, lõhkeainete jne. valmistamisel (joon. 12).

Viie aasta plaani järgi suureneb kivisöe produktide tööstuse osatähtsus kivisöe suurema tootmise baasil märgatavalt.

Kordamisküsimusi.

1. Missugused gaasilised ained tekivad kivisöe kuivdestillatsioonil?
2. Missugune vedel produkt selle juures saadakse?
3. Mida saadakse kivisöe kuivdestillatsiooni jäägina?
4. Missuguseid peamisi keemilisi produkte saadakse kivisöetõrva destillatsioonil?
5. Missuguse tähtsusega on kivisöetõrv keemiatööstusele?

VII. Orgaaniliste ühendite klassifikatsioon. Orgaanilised radikaalid ja funktsionaalsed rühmad.

Orgaaniliste ainete klassifikatsiooni aluseks on nende molekulide ehitus. Orgaaniliste ainete mitmekesisuse puhul võib märkida molekulide ehituse kaks põhitüüpi (joon. 3); 1) pikad lahtised süsinikaatomite ahelad — hargnemata ja hargnevad; 2) suletud aatomite rõngad või tsüklid.

Seoses sellega jagunevad orgaanilised ained

1) lahtise ahelaga ehk alifaatseteks (ka rasvrea-) ühenditeks (viimane nimetus on tingitud sellest, et sellesse ühendite põhitüüpi kuuluvaid aineid leidub rasvades) ja

2) suletud ahelaga ehk tsüklilisteks ühenditeks.

Enamik looduslikke orgaanilisi ühendeid, selle hulgas ka ained, mis moodustavad elava keha kudesid — valgud, rasvad, süsivesikud — kuuluvad alifaatsete ühendite hulka.

Osa looduslikke ja enamik kunstlikke ühendeid — arstimid, värvained, lõhkeained — kuuluvad tsükliliste ühendite hulka, mille rõngaga liituvad sageli mitmesugused lahtised ahelad.

Orgaaniliste ühendite tundmaõppimisel selgus varsti, et teatud aatomite rühmad säilivad keemiliste reaktsioonide puhul muutuseta ja võivad tervikuna ühest ühendist teise üle minna. Selliseid muutumatuid aatomite rühmi nimetati, nagu eespool tähendatud, **radikaalideks** (ladinakeelsest sõnast «*radix*» — juur). Neid tähistatakse tähega R.

Mitmesuguste ainete molekulides sisalduvad erilised aatomite rühmad, mis määravad nende ainete kuuluvust teatud ühendite klassi. Selliseid aatomite rühmi nimetatakse antud ühendite klassi funktsionaalseteks rühmadeks. Funktsionaalsetest rühmadest sõltuvad antud klassi ainete iseloomustavad omadused.

Allpool vaadeldakse orgaaniliste ainete peamisi klasse ja nende funktsionaalseid rühmi.

VIII. Alkoholid.

Üldvalem R—OH

Juba hallis minevikus leidis inimene katselisel teel, et suhkruained, mis sisalduvad viinamarja ja teiste puuviljade mahlas, võivad muutuda nn. käärimise tulemusena eriliseks aineks, mis joobnustab. See aine eraldati puhtal kujul alles XI sajandil ja ta sai **piirituse** nimetuse (ladinakeelse sõna «*spiritus*» järgi, mis tähendab tõlkes «vaim», «viina vaim»). Oma lenduvuse ja kerge süttivuse tõttu nimetati teda veel **alkoholiks** (araabiakeelse sõna järgi, mis tähendab lenduvust üldse).

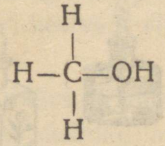
Alkohoolne käärimine, nagu tõestas prantsuse õpetlane **Pasteur** (loe: pastöör), toimub õhust mahla sattuvate mikroskoopiliste pärmiseente toimel. Suhkrut sisaldavas vedelikus

sigivad nad kiiresti ja põhjustavad suhkru molekuli lagunemist alkoholiks ja süsihappegaasiks. Selle reaktsiooni puhul eraldub soojus kulub pärmiseente elutegevuse alalhoiuks. Käärimise protsessil on nende suhtes sama tähtsus, mis hingamisprotsessil kõrgemate organismide juures: ta on elu alalhoiuks vajaliku energia allikas.

Käärimisel saadav viinapiiritus kuulub suurde ainete klassi, mis kannab üldist nimetust alkoholid. Alkoholide molekulid sisaldavad neid iseloomustava aatomite rühma — hüdroksüüli OH, mis on seotud süsiniku aatomiga.

Alkoholideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulid sisaldavad hüdroksüülrühma, mis on funktsionaalseks rühmaks.

1. Metüülalkohol (puupiiritus) CH_3OH. Tema struktuurvalem on



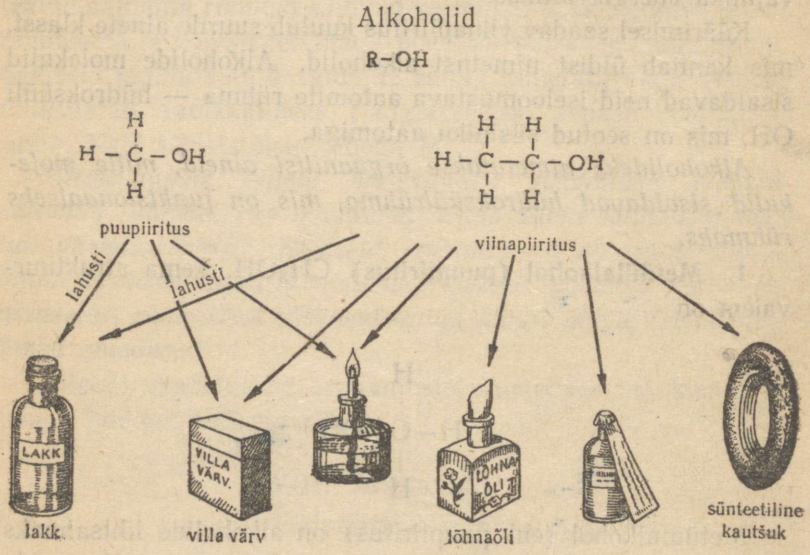
Metüülalkohol (ehk puupiiritus) on alkoholide lihtsaimaks esindajaks. Saadakse teda puidu kuivdestilleerimisel (puidu lagundamisel ilma õhu juurdepääsuta). Nüüd saadakse teda ka süsinikoksüüdist ja vesinikust (vesigaasist, millele lisandatakse vesinikku). Reaktsioon toimub katalüsaatori juuresolekul (tsinkoksüüd jt.) mitmesaja atmosfäärilisel rõhul ja kõrgel temperatuuril (umbes 300°):

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{(katalüsaator)}} CH_3OH$$

Selles alkoholis on hüdroksüülrühmaga seotud radikaaliks metaani jääk — metüül; seoses sellega on puupiiritus saanud

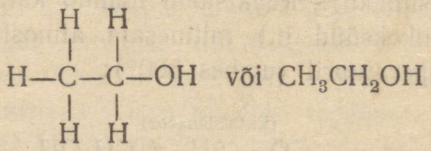
teadusliku nimetuse — metüülalkohol. Metüülalkohol on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb 64,5° temperatuuril. Veega seguneb ta igas vahekorras.

Metüülalkoholi kasutatakse lakitööstuses lahustina, orgaaniliste värvide valmistamisel jne. (joon. 13).



Joon. 13. Puu- ja viinapiirituse kasutamise skeem.

2. **Etüülalkohol (viinapiiritus)** C_2H_5OH; struktuurvalem:



Etüülalkoholi molekul erineb metüülalkoholi molekulist selle poolest, et tema süsivesinik-radikaalis sisaldub kaks süsiniku aatomit. Hüdroksüülrühmaga seotud radikaaliks siin

on etaani jääk — etüül, mispärast ta on saanud teadusliku nimetuse etüülalkohol.

Etüülalkohol on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb 78,3° temperatuuril. Veega seguneb ta igas vahekorras.

Kasutatakse etüülalkoholi (joon. 13) kütusena, lahustina, mõningate keemiliste, eriti farmatseutiliste preparaatide (kloroformi, jodoformi jt.) valmistamisel, konserveerimiseks, samuti alkohoolsete jookide valmistamiseks. Eespool oli juttu etüülalkoholist ka sünteetilise kautšuki toorainena.

Erinevused vaadeldud alkoholide koostises põhjustavad ka kindlaid omaduste erinevusi. See omaduste erinevus on hästi täheldatav nende erinevas mõjus inimorganismile. Viinapiiritus avaldab organismile kahjulikku mõju selle kurjasti tarvitusel; puupiiritus seevastu on aga eriti mürgine, isegi väikestes annustes ta mõjub mürgitavalt, peamiselt nägemisnärvile, põhjustades selle närvi kestvaid rikkeid ja isegi pimedaksjäämist.

Viinapiiritusest erinevad järsult alkoholid, mille süsivesinik-radikaalis on suurem arv süsiniku aatomeid. Sellised alkoholid (mis sisaldavad kuni 7 süsiniku aatomit — $C_7H_{15}OH$) saadakse alkohoolsel käärimisel koos viinapiiritusega; nad eraldatakse viimase puhastamisel jäätmena, mida nimetatakse **puskarõliks.** Puskarõli alkoholid on väga mürgised, mille tõttu on väga kahjulik juua puhastamata piiritust (toorpiiritust).

Puskarõlil on tugev ja niivõrd ärritav lõhn, et juba tema aurude vähene sissehingamine põhjustab kramplikku läkastavat kõha.

Selline järsk erinevus alkoholide omadustes on tingitud ainult erinevast süsiniku aatomite arvust süsivesinik-radikaalis. Seejuures jäävad muutuseta alkoholide need üldomadused, mis sõltuvad hüdroksüülrühma olemasolust.

3. Alkoholide keemilised omadused. Alkohole võib molekulide ehituse poolest võrrelda veega:

$H \cdot OH$ — vesi
$CH_3 \cdot OH$ — metüülalkohol
$C_2H_5 \cdot OH$ — etüülalkohol
$C_3H_7 \cdot OH$ — propüülalkohal jne.

Molekuli valemi üldkuju: $R \cdot OH$

Kõikides nendes valemites esineb hüdroksüülrühm, mis vees on seotud vesiniku aatomiga, alkoholides aga süsivesinik-radikaaliga.

Hüdroksüülrühmal vees ja alkoholides on mitmes suhtes sarnased omadused. Näiteks võib nii vee kui ka alkoholi koostisse kuuluva hüdroksüülrühma vesinikku asendada metalliga. Seetõttu alkoholid, nagu vesigi, reageerivad keemiliselt kõige aktiivsemate metallidega — naatriumiga, kaaliumiga. Nende metallide reageerimisel veega saadakse leelised, reageerimisel aga alkoholidega tekivad tahked ained, mida nimetatakse **alkoholaatideks.** Alkoholaatide nimetused tuletatakse vastava alkoholi nimetusest.

Reaktsioon veega:

$$\underset{(H_2O)}{2H \cdot OH} + 2Na = \underset{(NaOH)}{2H \cdot ONa} + H_2 \uparrow$$

Reaktsioon alkoholiga:

$$\underset{\text{metüül-alkohol}}{2CH_3OH} + 2Na = \underset{\text{naatrium-metülaat}}{2CH_3ONa} + H_2 \uparrow$$

$$\underset{\text{etüül-alkohol}}{2C_2H_5OH} + 2Na = \underset{\text{naatrium-etülaat}}{2C_2H_5ONa} + H_2 \uparrow$$

Seejuures ilmnevad järgmised iseärasused, mis on tingitud süsivesinik-radikaali mõjust hüdroksüülrühmale: 1) reaktsioon alkoholidega toimub palju vähem energiliselt kui veega; 2) alkoholaadid ei ole püsivad vesilahuses, sest vee toimel nad lagunevad kohe alkoholiks ja leeliseks:

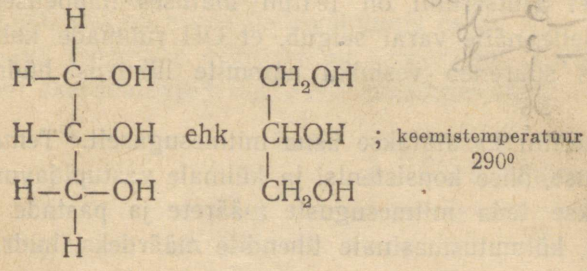
$$\underset{\text{naatrium-metülaat}}{CH_3ONa} + H_2O = \underset{\text{metüül-alkohol}}{CH_3OH} + \underset{\text{naatrium-hüdroksüüd}}{NaOH}$$

A l k o h o l i d e p õ l e m i n e. Alkoholid on heaks põletusmaterjaliks, mille tõttu metüül- ja etüülalkoholi kasutatakse laialdaselt selleks otstarbeks. Reaktsioonide võrrandid:

$$\underset{\text{metüül-alkohol}}{2CH_3OH} + 3O_2 \xrightarrow{\text{(põlemine)}} 2CO_2 + 4H_2O$$

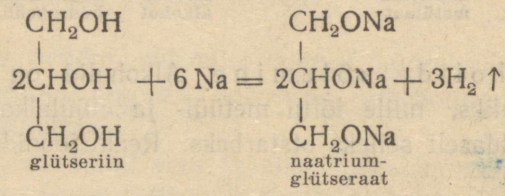
$$\underset{\text{etüülalkohol}}{C_2H_5OH} + 3O_2 \xrightarrow{\text{(põlemine)}} 2CO_2 + 3H_2O$$

4. Glütseriin. Peale alkoholide, mis sisaldavad ühe hüdroksüülrühma, esinevad alkoholid, mis sisaldavad mitu hüdroksüülrühma. Nendest eriti tähtis on g l ü t s e r i i n $C_3H_5(OH)_3$; tema struktuurvalem on

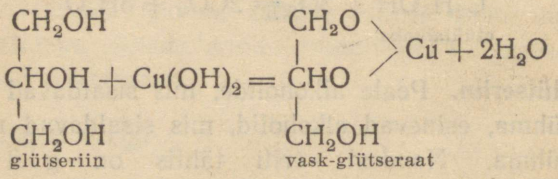


a) Glütseriini füüsilised omadused. Glütseriin on läbipaistev, värvusetu, magusa maitsega vedelik. Tehniliselt saadakse teda rasvadest.

b) Glütseriini keemilised omadused. Glütseriin, nagu ka teised alkoholid, reageerib leelismetallidega, moodustades **glütseraadid** (sarnased kaalium- ja naatriumalkoholaatidega):



Samal ajal võib glütseriini keemilistes omadustes märgata erinevusi, mis on tingitud suurest arvust hüdroksüülrühmadest. See omadus väljendub selles, et glütseriin reageerib mõnede metallide (vask, seatina) hüdroksüüdidega:



See reaktsioon vastab hapete reageerimisele alustega ja näitab, et glütseriinil on teatud ulatuses happelised omadused. Selle näite varal selgub, et OH rühmade kuhjumisel molekulis suureneb vesiniku aatomite liikuvus hüdroksüülrühmas.

Glütseriini kasutatakse üsna mitmesuguselt. Tema suure viskoossuse, õlise konsistentsi ja külmale vastupidavuse tõttu kasutatakse teda mitmesuguste määrete ja pastade valmistamiseks, külmutusmasinate tihendite määrdeks, hüdrauliliste

presside täiteks; teda kasutatakse ka trüki- ja templivärvide koostises.

Suurtes hulkades kasutatakse glütseriini lähteainena lõhkeainete valmistamiseks, millest räägime edaspidi.

Kordamisküsimusi.

1. Missugune funktsionaalne rühm iseloomustab alkohole?
2. Mille poolest sarnaneb alkoholi ja vee molekuli ehitus? Milles seisab nende keemiliste omaduste sarnasus?
3. Kirjutage puupiirituse valem. Kuidas teda teisiti nimetatakse?
4. Kuidas saadakse puupiiritust?
5. Milleks kasutatakse puupiiritust?
6. Kirjutage viinapiirituse valem. Kuidas teda teisiti nimetatakse?
7. Kuidas saadakse viinapiiritust?
8. Milleks kasutatakse viinapiiritust?
9. Mis tekib alkoholide reageerimisel leelismetallidega? Näidake seda metüül- ja etüülalkoholi puhul.
10. Kuidas mõjub alkoholaadile vesi?
11. Kirjutage glütseriini valem.
12. Nimetage glütseriini omadused, mis puudusid alkoholidel, mille molekul sisaldab ühe hüdroksüülrühma.
13. Milleks kasutatakse glütseriini?

IX. Fenoolid.

Fenoolid on aromaatsete süsivesinike derivaadid, milles üks või mitu vesiniku aatomit bensoolirõngas on asendatud hüdroksüülrühmaga.

Fenoolid vastavad alkoholidele, kuid on tugevasti erinevate omadustega; siin on tunda bensoolituuma mõju.

Lihtsaim fenoolide esindaja on fenool ehk karboolhape.

Fenool (karboolhape) C_6H_5OH; struktuurvalem:



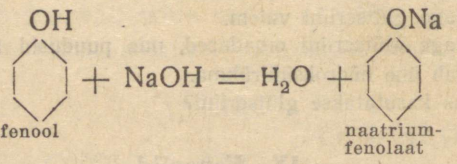
TRÜ Raamatukogu

Fenool on harilikes tingimustes tahke kristalliline aine, mis sulab 41° temperatuuril. Tal on tugev iseloomulik lõhn. Vees lahustub fenool piiratud koguses.

Kui fenoolile lisada vett, siis tekib kaks vedeliku kihti: alumine — vee lahus fenoolis ja ülemine — fenooli lahus vees. Soojendamisel suureneb fenooli lahustuvus tugevasti ja mõlemad kihid muutuvad üheks lahuseks. Jahtumisel liigne fenool eraldub ja tekib jälle kaks kihti.

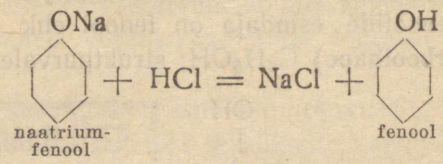
Fenool (karboolhape) on hea desinfitseeriv aine ja selle tõttu kasutatakse teda laialdaselt arstiteaduses. Paljud haigusttekitavad bakterid hukkuvad juba pooleprotsendilises fenooli lahuses, millest on ka tekkinud fenooli nimetus (tuletatud kreeka keelsest sõnast «tapma»).

Fenoolil on selgesti avalduvad happelised omadused (erinevus alkoholidest). Ta reageerib leelistega nagu hape:



Reaktsiooni produktiks on **fenolaat** — sooladega sarnanev aine.

Fenolaat lahustub hästi vees. Seetõttu leelise lisandamisel fenoolile saadakse läbipaistev lahus. Happe toimel fenolaadisse vabaneb fenool uuesti:



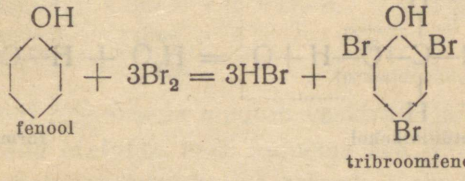
Fenool moodustab kolmevalentse rauaga violetse värvusega ühendi. Seda reaktsiooni võib kasutada fenooli kind-

lakstegemiseks. Vedelikule lisandatakse raud(III)kloriidi lahust; fenooli sisalduse puhul tekib violett värvus.

Happeliste omaduste tugevuse poolest vastab fenool nõrkadele hapetele. Tema soolad lagunevad isegi sellise nõrga happe toimel, nagu seda on süsihape.

Fenooli hüdroksüülrühma happelised omadused, mida ei saa täheldada alkoholides, on tingitud bensoolirõnga mõjust. Radikaalide mõju on alati vastastikune: hüdroksüülrühm omakorda mõjutab bensoolirõnga omadusi. See mõju avaldub bensoolirõnga suuremas kalduvuses asendusreaktsioonidele.

Vesiniku asendamine broomiga bensoolis on raskesti teostatav; nagu katse näitas, oli selle reaktsiooni teostamiseks tarvis katalüsaatori mõju. Sama reaktsioon fenooliga toimub väga kergesti isegi vesilahuses, soojendamata ja ilma katalüsaatorita. Fenooli lahusele broomvee lisamisel tekib otsekohe tribroomfenooli valge sade:



fenool

tribroomfenool

Tribroomfenooli kasutatakse desinfitseeriva ainena. Fenooli lahuseid kasutatakse otseselt desinfitseeriva vahendina, kuid suurem osa fenoolist läheb tööstuses arstimite, värvainete, plastmasside ning samuti ka lõhkeainete valmistamiseks.

Kordamisküsimusi.

1. Kirjutage fenooli valem.
2. Milleks kasutatakse fenooli?
3. Missuguste omaduste poolest erinevad fenoolid alkoholidest?
4. Mis toimub fenooli reageerimisel leelisega?

5. Missuguste omaduste poolest erinevad fenolaadid alkoholaatidest?

6. Millega saab seletada happeliste omaduste ilmumist fenoolidel?

7. Missuguse värvilise reaktsiooni annab fenool raud(III)kloriidiga?

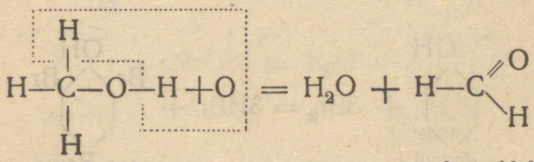
8. Kuidas fenool reageerib broomiga?

X. Aldehüüdid.

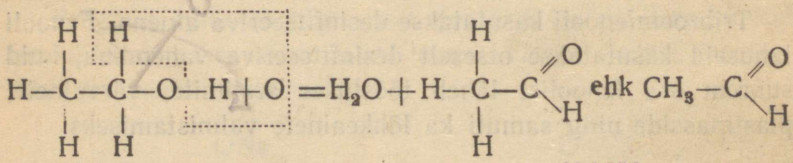
Üldvalem: $R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$ ehk $R \cdot CHO$

Alkoholid oksüdeeruvad küllalt kergesti mitmesuguste oksüdeerijate toimel, muutudes aldehüüdideks.

Oksüdeerija toimel eralduv atomaarne hapnik lahutab alkoholi molekulist kaks vesiniku aatomit nii, et tekib kahekordne seos süsiniku ja hapniku aatomite vahel:



metüülalkohol formaldehüüd

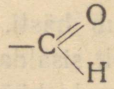


etüülalkohol atsetaldehüüd

Saadavad produktid tekivad alkoholi molekuli kahe vesinikuaatomi kaotamise tulemusena. Seetõttu neid nimetatakse **aldehüüdideks.** Sõna **«aldehüüd»** on koostatud kolme sõna algsilpidest: «*al*kohol», «*de*» (ladina keeles tähendab «ilma») ja

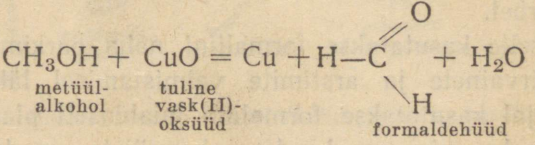
«*Hydrogenium*» (vesiniku ladinakeelne nimetus); nimetuse mõte: alkohol, millelt on vesinik ära võetud.

Aldehüüdideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulides sisaldub funktsionaalne rühm (aldehüüdi rühm)



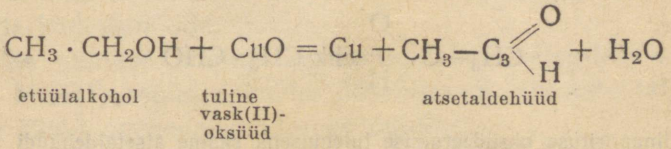
Aldehüüdide tekkimist võib jälgida, kui kasutada oksüdeerijana kuuma vask(II)oksüüdi.

Peenest vasktraadist keeratakse spiraal ja kuumutatakse teda tules; seejuures kattub traadi pind vask(II)oksüüdiga. Pärast seda pistetakse tuline traat kiiresti alkoholisse, mis on valatud katseklaasi. Toimub alkoholi oksüdeerumine ja vase redutseerimine:

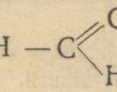


Reaktsiooni tulemusena muutub vasktraat läikivaks ja tekkinud aldehüüd eraldub; teda tunneme ära teravast lõhnast.

Etüülalkoholi oksüdeerimisel toimub reaktsioon järgmise võrrandi järgi:



Tekkinud aldehüüdi tunneme ära lõhna järgi.

1. Formaldehüüd  ehk $H \cdot CHO$

Puupiirituse osküdeerimise saadust nimetatakse formaldehüüdiks (s. o. sipelghappe aldehüüdiks), kuna see edasisel oksüdeerumisel muutub sipelghappeks, mille ladinakeelne nimetus on *Acidum formicicum.*

Formaldehüüd on gaasiline aine. Ta on terava ebameeldiva lõhnaga, vees lahustub hästi. Tema vesilahust nimetatakse **formaliiniks;** tavaliselt sisaldab ta 40% formaldehüüdi.

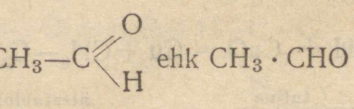
Tehniliselt saadakse formaldehüüdi puupiirituse oksüdeerumisel nii, nagu eespool on kirjeldatud.

Kasutatakse formaliini mitmesuguseks otstarbeks (joon. 14).

Kuna isegi väikeses kontsentratsioonis ta tapab nakkushaiguste pisikuid, siis kasutatakse teda ruumide desinfektsiooniks, vesilahusena (formaliin) kirurgiliste riistade desinfitseerimiseks, ka seemnevilja puhtimiseks parasiitseente hävitamise otstarbel.

Peale selle kasutatakse formaliini naha parkimisel ning paljude värvainete ja arstimite valmistamisel lähteainena. Viimasel ajal kasutatakse formaliini laialdaselt plastmasside valmistamiseks, mis oma heade mehaaniliste omaduste tõttu võistlevad edukalt metalliga väga mitmesuguste esemete puhul.

2. Atsetaldehüüd



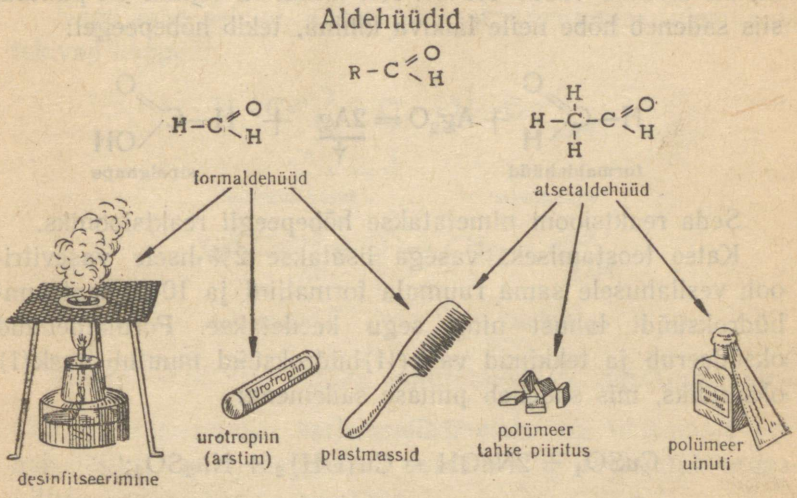
ehk $CH_3 \cdot CHO$

Viinapiirituse oksüdeerumise tulemusena saame atsetaldehüüdi (s. o. äädikhappe aldehüüdi). See nimetus on talle antud sellepärast, et edasisel oksüdeerumisel ta muutub äädikhappeks (mille ladinakeelne nimetus on *Acidum aceticum).*

Atsetaldehüüd on vees hästi lahustuv vedelik. Ta on terava lõhnaga, keeb 21° ja tardub — 123° temperatuuril.

Atsetaldehüüdi saadakse tehniliseks otstarbeks atsetüleenist Kutšerovi reaktsiooni järgi (vaata lk. 31).

Atsetaldehüüdi kasutatakse peamiselt äädikhappe saamiseks.



Joon. 14. Formaldehüüdi ja atsetaldehüüdi peamine kasutamine.

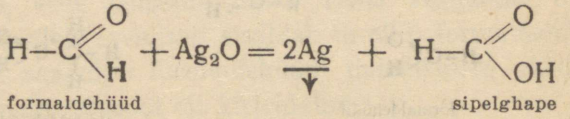
3. Aldehüüdide oksüdeerumine. Aldehüüdid on kergesti oksüdeeruvad, mida võib jälgida näiteks formaldehüüdi juures. Seejuures aldehüüd ise oksüdeerudes redutseerib teise reaktsioonist osavõtva aine. Nii mõjub ta hõbe(I)oksüüdile ja vask(II)hüdroksüüdile.

Selle nähtuse jälgimiseks sadestatakse katseklaasis või kolvis hõbe(I)oksüüd, toimides hõbenitraadi lahusesse lahjendatud (2%) ammooniumhüdroksüüdiga:

$$AgNO_3 + NH_4OH = \underline{AgOH}\downarrow + NH_4NO_3$$

$$2AgOH = \underline{Ag_2O}\downarrow + H_2O$$

Hõbe(I)oksüüdi sade lahustatakse ammooniumhüdroksüüdi üleküllu-ses ja lisandatakse veidi formaliini. Soojendamisel ühineb formaldehüüd hõbe(I)oksüüdi hapnikuga ja metall eraldub vabas olekus. Kui klaasnõu seinad on puhtad, siis sadeneb hõbe neile läikiva kihina, tekib hõbepeegel:

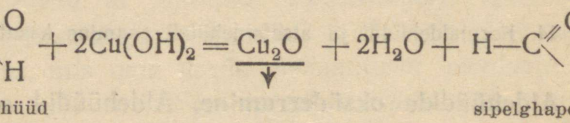


formaldehüüd — sipelghape

Seda reaktsiooni nimetatakse hõbepeegli reaktsiooniks.

Katse teostamiseks vasega lisatakse 2%-lisele vasevitrioooli vesilahusele sama ruumala formaliini ja 10% naatriumhüdroksüüdi lahust ning segu keedetakse. Formaldehüüd oksüdeerub ja tekkinud vask(II)hüdroksüüd muutub vask(I) oksüüdiks, mis sadeneb punase sademena:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4;$$



formaldehüüd — sipelghape

Mõlemaid reaktsioone kasutatakse ühendite kindlaksmääramiseks, mis sisaldavad aldehüüdrühma.

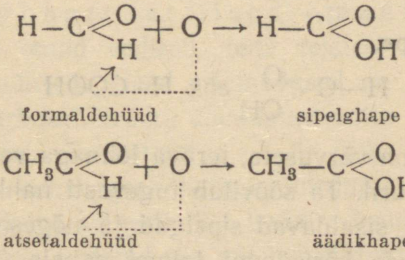
Kordamisküsimusi.

1. Missugune aatomite rühm on aldehüüde iseloomustav?
2. Missugune reaktsioon toimub alkoholirühma muutumisel aldehüüdrühmaks?
3. Missuguste reaktsioonide abil avastatakse aldehüüdid?
4. Mida nimetatakse formaliiniks?
5. Milleks kasutatakse formaliini?

XI. Karboonhapped.

Üldvalem: $R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ ehk $R \cdot COOH$

Nagu juba öeldud, aldehüüdide oksüdeerumise tulemusena tekivad happed:



$$H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + O \longrightarrow H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

formaldehüüd sipelghape

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + O \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

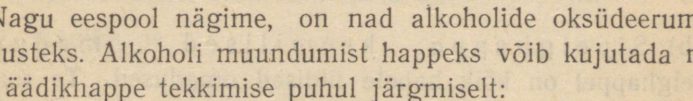
atsetaldehüüd äädikhape

Rühm $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (mida kujutatakse ka lihtsamal kujul: COOH) nimetatakse **karboksüülrühmaks** või lihtsamalt **karboksüüliks;** tal on happelised omadused ja ta kuulub orgaaniliste karboonhapete koostisse.

Karboonhapeteks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulid sisaldavad karboksüülrühma — $C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$

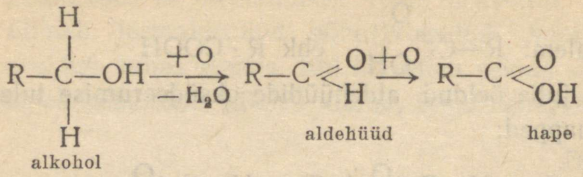
Järgnevalt vaatleme ainult ühealuselisi karboonhappeid, s. t. selliseid, mis sisaldavad ainult ühe karboksüülrühma. Karboonhapetel on kõik üldised hapete omadused: nad muudavad sinise lakmuse värvuse punaseks, reageerivad metallidega, metallide oksüüdidega ja alustega, tekitades soolasid.

Nagu eespool nägime, on nad alkoholide oksüdeerumise saadusteks. Alkoholi muundumist happeks võib kujutada näiteks äädikhappe tekkimise puhul järgmiselt:



$$\underset{\text{etüülalkohol}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{+O} \underset{\text{atsetaldehüüd}}{CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}} \xrightarrow{+O} \underset{\text{äädikhape}}{CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

Samu muundusi võib kujutada üldisel kujul järgmiselt:



$$\underset{\text{alkohol}}{R-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-OH} \xrightarrow[-H_2O]{+O} \underset{\text{aldehüüd}}{R-C\begin{cases}O\\H\end{cases}} \xrightarrow{+O} \underset{\text{hape}}{R-C\begin{cases}O\\OH\end{cases}}$$

1. Sipelghape.

$$H-C\begin{cases}O\\OH\end{cases} \text{ ehk } H\cdot COOH$$

Sipelghape on värvuseta, terava lõhnaga vedelik, mis keeb 101° temperatuuril. Ta söövitab tugevasti nahka; vees lahustub hästi. Teda sisaldavad sipelgad ja nõgese karvad; tema põhjustabki nende kõrvetavat toimet nahale. Teda leidub ka valmimata viinamarjades ja teistes taimedes.

a) Sipelghappe saamine. Sipelghapet saadakse tehnikas süsinikoksüüdist (vingugaasist). Kõrgel temperatuuril ja suurendatud rõhu all süsinikoksüüd ühineb naatriumhüdroksüüdiga ja moodustab naatriumformiaadi (ehk sipelghapu naatriumi):

$$C=O + NaOH \rightarrow H-C\begin{cases}O\\ONa\end{cases} \text{ ehk } H\cdot COONa$$

Saadud soolast eraldub vaba sipelghape lenduva ainena lahendatud väävelhappe toimel:

$$H\cdot COONa + H_2SO_4 = HCOOH\uparrow + NaHSO_4$$

b) Sipelghappe keemilised omadused. Sipelghappel on kõik hapete üldised omadused. Ta reageerib metallidega, aluseliste oksüüdidega, alustega ja sooladega:

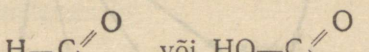
$$Zn + 2H\cdot COOH = \underset{\text{tsinkformiaat}}{(H\cdot COO)_2\,Zn} + H_2\uparrow$$

$$CuO + 2H \cdot COOH = \underset{\text{vaskformiaat}}{(H \cdot COO)_2 Cu} + H_2O$$

$$NaOH + H \cdot COOH = \underset{\text{naatriumformiaat}}{H \cdot COONa} + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2H \cdot COOH = 2H \cdot COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

c) Sipelghappe erilised omadused. Sipelghappel on ka omad erilised, teda teistest karboonhapetest eraldavad omadused. Need eriomadused on tingitud sellest, et temas on karboksüülrühm ühendatud mitte süsivesinik-radikaaliga, vaid vesiniku aatomiga. Selle tõttu sisaldab sipelghappe molekul samaaegselt karboksüülrühmaga ka aldehüüdrühma; seda näeme selgesti, kui tema valemi kirjutame selliselt, et oleks esile tõstetud see või teine funktsionaalne rühm:

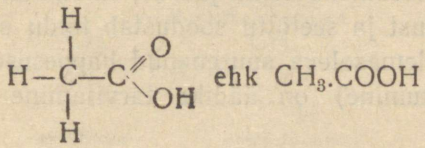


Karboksüülrühm on ühendatud vesiniku aatomiga; aldehüüdrühm on ühendatud hüdroksüüliga.

Selle iseärasuse tõttu on sipelghappel mitte ainult üldised hapete omadused, vaid samuti ka üldised aldehüüdide omadused. Samuti nagu aldehüüdid, annab ka tema nn. hõbepeegli reaktsiooni.

d) Sipelghappe kasutamine. Sipelghapet kasutatakse riide värvimisel, kallimate nahasortide töötlemisel, sageli ka desinfitseeriva vahendina (joon. 15) jne.

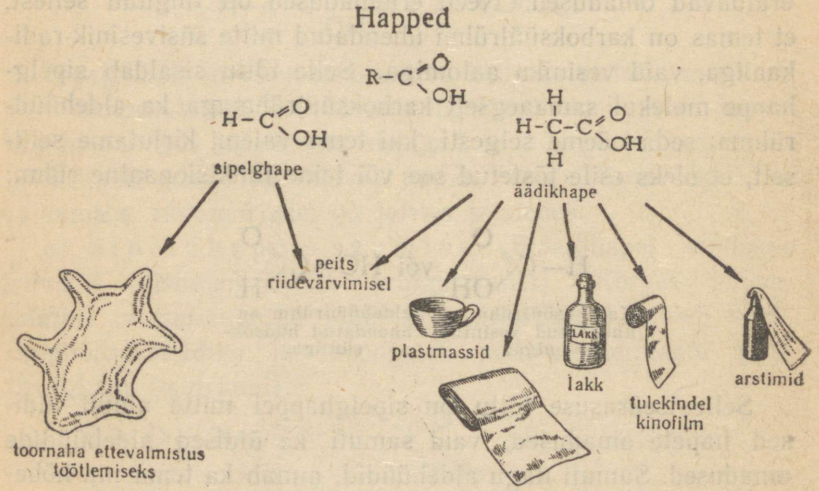
2. Äädikhape.



ehk $CH_3.COOH$

Äädikhape on veevabas olekus tahke aine, mis sarnaneb jääga; sel kujul nimetatakse teda «jää-äädikhappeks». Sulab ta 16,5° ja keeb 118° temperatuuril. Veega seguneb igas vahekorras. Kõigile tuntud äädikas on 3—5%-line äädikhappe vesilahus.

Vaba happe näol kui ka ühenditena leidub äädikhapet vähesel määral taimsetes ja loomsetes organismides.



Joon. 15. Sipelghappe ja äädikhappe peamised kasutamisjuhud.

Äädikhappel on hapete üldised omadused, reageerib ta aga mineraalhapetest palju nõrgemini. See võimaldab kasutada teda maitseainena toidu juurde; ta suurendab veidi maomahla happesust ja seetõttu soodustab toidu seedimist. Maomahla juba olemasoleva suurenenud happesuse puhul (krooniline haigestumine) on äädika tarvitamine muidugi kahjulik.

Äädikhapet kasutatakse (joon. 15) veel rea arstimite (aspiriin jt.), maalrivärvide, lakkide, lahustite jne. valmistamiseks. Teda kasutatakse ka tehissiidi erisordi valmistamisel, tulekindla kinofilmi valmistamiseks ja mujal. Alumiiniumatsetaati ja raudatsetaati kasutatakse riide värvimisel.

Raua soolasid kasutatakse äädikhappe soolade kindlakstegemiseks, sest raudatsetaadi tekkimist lahuses on kerge märgata selle tumepruuni värvuse järgi.

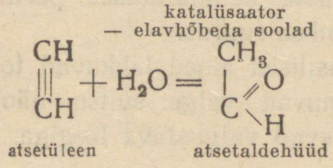
Laboratooriumides ja tehnikas kasutatakse ka seatinaatsetaati [$Pb(CH_3COO)_2$]. Selle soola lahus on magusa maitsega, millest on tulnud nimetus «seatina suhkur», see sool aga on mürgine ja teda maitsta on ohtlik.

Laboratooriumides kasutatakse seatinaatsetaati vees hästi lahustuva seatina soolana, tehnikas aga valge värvaine — seatinavalge valmistamiseks.

Ä ä d i k h a p p e s a a m i n e. Äädikhapet saadakse nn. veini äädikhapul käärimisel. Sel protsessil oksüdeerub veinis sisalduv piiritus eriliste bakterite toimel ja veinist saadakse äädikas, mis sisaldab kuni 11% äädikhapet.

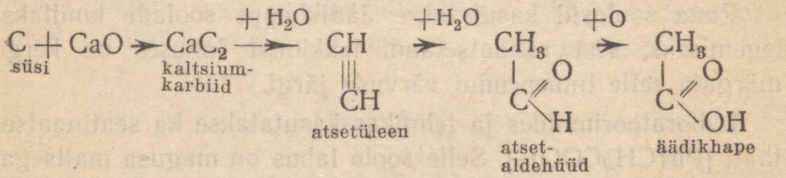
Veini käärimisel saadavat äädikhapet kasutatakse toiduks. Tehniliseks otstarbeks valmistatakse äädikhapet sünteetiliselt atsetüleenist.

Nagu eespool märgitud, tõestas vene teadlane M. G. Kutšerov, et atsetüleen ühineb madalal temperatuuril (umbes 80°) elavhõbeda soolade juuresolekul (katalüsaator) veega ja annab atsetaldehüüdi:



Sel teel saadakse algul atsetaldehüüd, mida oksüdeeritakse äädikhappeks õhu hapniku abil katalüsaatorite (mõningate metallide oksüüdid) juuresolekul.

Äädikhappe sünteetilise saamise puhul toimuvaid muundusi võib esitada skemaatiliselt nii:



Selliseid skeeme kasutatakse orgaanilises keemias sageli muunduste kujutamiseks mitme järjestikuse võrrandi asemel. Muidugi tuleb osata selliste skeemide järgi kirjutada neile vastavad võrrandid täielikul kujul.

Äädikhapet saadakse ka puidu kuivdestillatsioonil koos suure arvu teiste orgaaniliste ainetega.

XII. Puidu kuivdestillatsioon.

Puidu kuivdestillatsiooniks nimetatakse tema lagundamist õhu juurdepääsuta soojendamisel. Keerukad orgaanilised ühendid, mis kuuluvad puidu koostisse, lagunevad, kuid tekkivad põlevad ained ei põle ära õhu puudumise tõttu. Tekivad gaasilised, vedelad ja tahked ained; jäägina saadakse sütt.

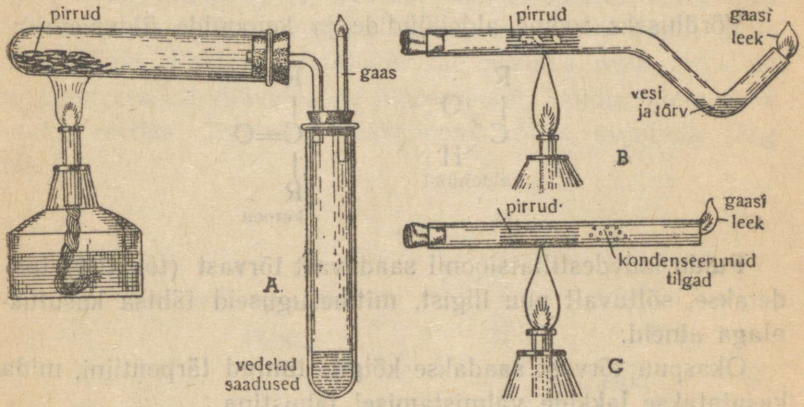
Laboratoorsetes tingimustes võib teostada seda katset mitmesuguse keerukuse astmega seadistes, mis on kujutatud joon. 16.

Kõikidel juhtudel kuumutatakse peened laastud hulgal, mida määrab seadise suurus.

Tekkivad gaasilised ained lahkuvad toru ava kaudu; niipea kui nad ilmuvad valge suitsu näol, süüdatakse nad põlema. Nad põlevad valgustava leegiga.

Gaasilised saadused koosnevad peamiselt metaanist, millele lisanduvad suurema süsiniku sisaldusega ühendid.

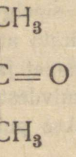
Vedelad saadused kogutakse erinõusse (või toru külma ossa). Hästi märgatav on nende kihistumine vesiseks kihiks ja tõrvaks. Kerge on näidata vesise kihi happelist reaktsiooni. Selleks niisutatakse tilga saadud lahusega sinist lakmus-



Joon. 16. Puidu kuivdestillatsioon. A — katse katseklaasis; B ja C — katsed klaastorudes.

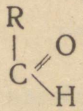
paberit. Kohe muutub see punaseks äädikhappe (CH_3COOH) toimel. Saadud vedelikku nimetataksegi puuäädikaks. Peale äädikhappe sisaldab vedelik veel puupiiritust (CH_3OH), atsetooni ja teisi aineid.

Atsetoon on madala keemistemperatuuriga (57°), iseloomuliku lõhnaga vedelik. Kasutatakse teda lahustina ja mõnede väärtuslike ainete sünteesiks. Atsetooni valem on

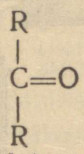


Atsetooni molekulis nagu aldehüüdide molekulideski on rühm $\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$, kuid atsetooni molekulis puudub selle rühma süsiniku aatomi juures vesiniku aatom, sest süsiniku aatom on siin ühendatud kahe süsivesinik-radikaaliga. Sellise ehitusega ühendeid nimetatakse **ketoonideks.**

Võrdluseks toome aldehüüdide ja ketoonide üldvalemid:



aldehüüd



ketoon

Puidu kuivdestillatsioonil saadavast **tõrvast** (tökatist) toodetakse, sõltuvalt puu liigist, mitmesuguseid tähtsa kasutusalaga aineid.

Okaspuu tõrvast saadakse kõigile tuntud tärpentiini, mida kasutatakse lakkide valmistamisel lahustina.

Pöökpuu tõrvast saadakse väärtuslikke desinfitseerivaid aineid (kreosoot, guajakool), mida kasutatakse arstiteaduses jm.

Kordamisküsimusi.

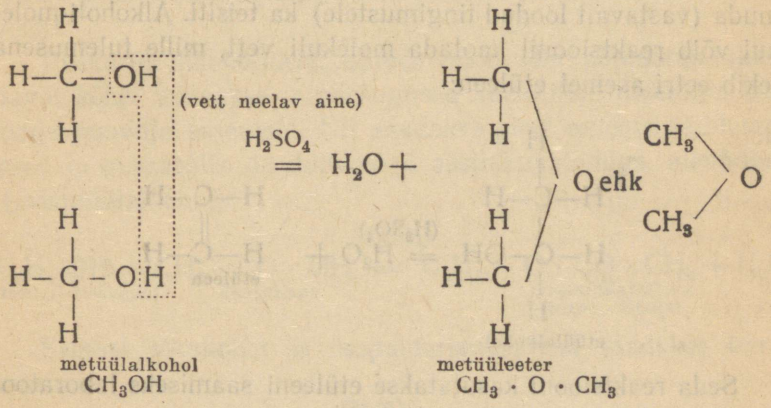
1. Missugune aatomite rühm iseloomustab karboonhappeid?
2. Kirjutage sipelghappe ja äädikhappe struktuurvalemid.
3. Näidake võrrandite abil reaktsioonide üleminekut puupiirituselt ja viinapiirituselt vastavate hapete juurde.
4. Kuidas saadakse tehnikas sipelg- ja äädikhapet?
5. Kuidas saab kindlaks määrata atsetaate?
6. Milleks kasutatakse äädikhapet ja selle soolasid?
7. Mida nimetatakse puidu kuivdestillatsiooniks?
8. Missuguseid aineid saadakse puidu kuivdestillatsioonil?

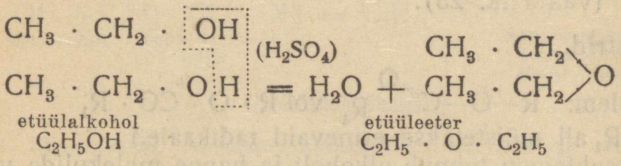
XIII. Alkoholide reageerimine omavahel ja hapetega. Eetrid.

1. Eetrid.

Üldvalem: R — O — R

Alkoholide molekulide omavahelisel keemilisel reageerimisel (teatud tingimustes) eraldub kahest hüdroksüülrühmast vesi ning järelejääv hapniku aatom seob ühte kaks molekulide jääki. Reaktsioon toimub vett neelava aine, tavaliselt kontsentreeritud väävelhappe juuresolekul. Saadud ainet nimetatakse **eetriks.** Toimuvat reaktsiooni võime kujutada järgmiselt:





Eetriks nimetatakse orgaanilist ainet, mis koosneb kahest, teineteisega hapniku aatomi kaudu seotud süsivesinikradikaalist.

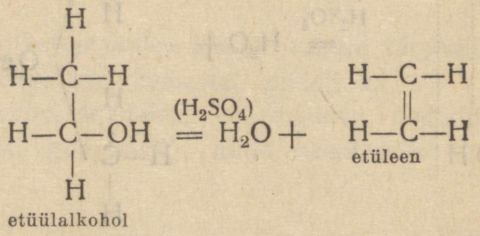
Etüüleeter on iseloomustava lõhnaga vedelik, mis keeb 35° temperatuuril ja lahustub märgatavalt vees. Eeter on heaks rasvade, õlide, vaikude ja teiste ainete lahustajaks.

Eetri aurud segatuna õhuga annavad süütamisel tugeva plahvatuse, seepärast on eeter tuldkartev ja teda tuleb hoida tihedalt suletud nõus ja tulest kaugemal.

Etüüleeter põhjustab oma suure lenduvuse tõttu tugevat jahtumist, kusjuures eetriga niisutatud kehaosa muutub tuimaks valu suhtes. Eetri aurude sissehingamine uinutab.

Etüüleetrit kasutatakse tehnikas ja laboratooriumis lahustina, arstiteaduses kirurgilistel operatsioonidel.

Eespool kirjeldatud reaktsioon etüülalkoholiga võib toimuda (vastavalt loodud tingimustele) ka teisiti. Alkoholi molekul võib reaktsioonil kaotada molekuli vett, mille tulemusena tekib eetri asemel etüleen:



Seda reaktsiooni kasutatakse etüleeni saamiseks laboratooriumides (vaata lk. 25).

2. **Estrid.**

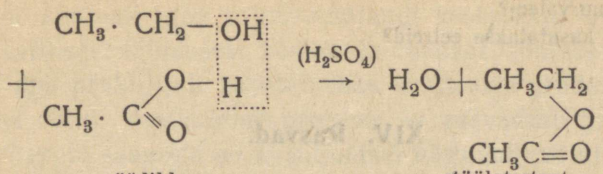
Üldvalem: $R—O—C(=O)—R_1$ või $R \cdot O \cdot CO \cdot R_1$

(R ja R_1 all mõistetakse erinevaid radikaale.)

Kui reaktsioon toimub alkoholi ja happe molekulide vahel, siis tekkivat eetrit nimetatakse liiteetriks ehk **estriks.**

Näiteks etüülalkoholi ja äädikhappe vahel toimuva reaktsiooni tulemusena saame järgmise estri:

etüülalkohol



äädikhape etüülatsetaat

Estriteks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulid koosnevad süsivesinik-radikaalist, mis on seotud happejäägiga.

Alkoholide ja hapete üksteisega reageerimine annab rea suure praktilise väärtusega aineid, kuna nad on meeldiva lõhnaga.

Puskarõli alkoholidest, millede vastik lõhn põhjustab läkastavat köha, saadakse mitmesugused kunstlikud meeldiva lõhnaga puuvilja essentsid. Nii saadakse pirni essents äädikhappest ja puskarõlis sisalduvast 5 süsinikuaatomiga alkoholist (isoamüülalkohol):

$$\underset{\text{isoamüülalkohol}}{C_5H_{11}OH} + \underset{\text{äädikhape}}{CH_3 \cdot CO \cdot OH} \xrightarrow{(H_2SO_4)} \underset{\substack{\text{isoamüülatsetaat} \\ \text{(pirni essents)}}}{C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O$$

Samast alkoholist ja isopalderjanhappest saadakse õuna essents:

$$\underset{\text{isoamüülalkohol}}{C_5H_{11}OH} + \underset{\substack{\text{isopalderjan-} \\ \text{hape}}}{C_4H_9 \cdot CO \cdot OH} \xrightarrow{(H_2SO_4)} \underset{\substack{\text{isopalderjanhappe} \\ \text{isoamüülester} \\ \text{(õuna essents)}}}{C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9} + H_2O$$

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse eetriteks ja kuidas neid saadakse?
2. Mis on etüüleeter? Kuidas teda saadakse? Kirjutage tema struktuurvalem.
3. Missuguseid ühendeid nimetatakse estriteks?
4. Kuidas saadake estreid?

5. Mis on etüülatseetaat? Kuidas teda saadakse? Missugune on tema struktuurvalem?

6. Kus kasutatakse eetreid?

XIV. Rasvad.

1. **Rasvade koostis.** Kirjeldatud aromaatsetest essentsidest (pirni, õuna jt.) hoopis erinevateks osutuvad rasvad, mille molekulide ehitus kuulub aga samasse tüüpi.

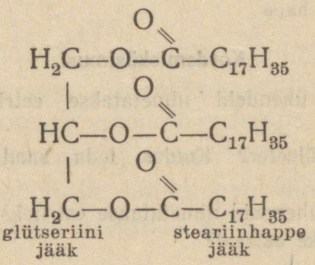
Rasvad on estrid, s. t. on saadud alkoholi ja happe ühinemisel.

Rasvade koostisse kuuluv alkohol on glütseriin. Neis sisalduvad happed aga on süsivesinik-radikaalis suure süsinikuaatomite arvuga (harilikult 15 või 17).

Rasva moodustavate hapete näiteks võib olla stearііnhape ($C_{17}H_{35} \cdot COOH$) — tahke aine, mida hästi tunneme stearііnküünalde järgi. Stearііn koosneb peamiselt stearііnhappest, vähese palmitiinhappe ($C_{15}H_{31} \cdot COOH$) lisandiga, eelmisega sama tüüpi happega, mille molekuli süsivesinik-radikaalis on aga 15 süsiniku aatomit. Või sisaldab rasva, mida moodustab võihape (C_3H_7COOH).

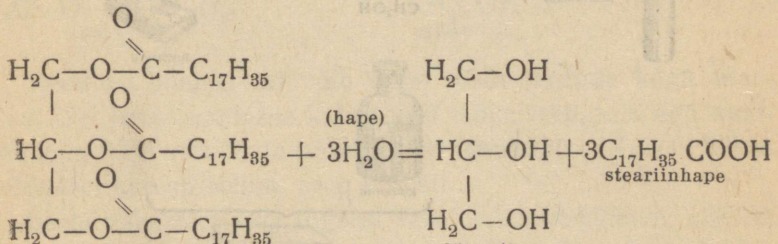
Rasvad on glütseriini ja suure süsinikuaatomite arvuga rasvhapete estrid.

Nende struktuurvalemit võime kujutada järgmiselt:



Rasvade olemuse kindlakstegemine võimaldas teostada nende sünteesi juba eelmise sajandi keskpaiku. Oma suurest teoreetilisest tähtsusest hoolimata rasvade süntees ei ole saanud aga praktiliselt kasutatavaks saadavate produktide kõrge hinna tõttu. Vastupidine protsess — rasvadest glütseriini ja rasvhapete saamine on kasutamisel väga suures ulatuses, sest saadud produkte tarvitatakse laialdaselt.

2. **Rasvade töötlemine.** a) Glütseriini ja rasvhapete saamine. Rasva keetmisel veega happe juuresolekul (viimane toimib katalüsaatorina) tekib reaktsioon vee ja rasva molekulide vahel, kusjuures rasv laguneb **glütseriiniks** ja vastavaks **rasvhappeks:**

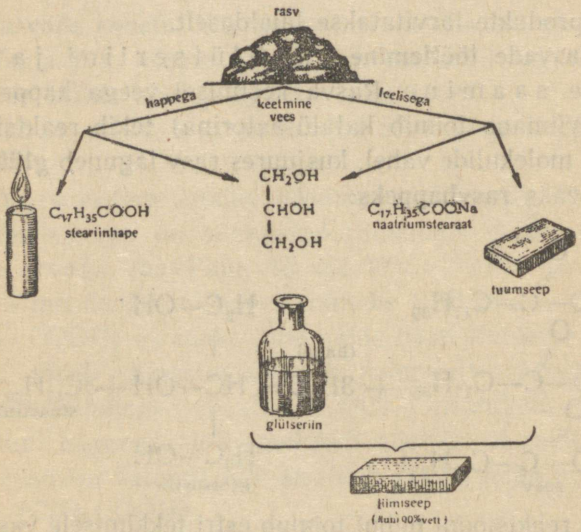


Selle reaktsiooni puhul toimub estri tekkimisele vastupidine protsess. Seda protsessi nimetatakse **seebistamiseks** (kuna teda kasutatakse seebi saamiseks).

Selliseid reaktsioone, milledes vesi on reageerivaks aineks, nimetatakse **hüdrolüüsiks** (mis tähendab lagundamist vee abil). Hüdrolüüsi reaktsioonid on orgaaniliste ainete muundumisprotsessidel suure tähtsusega.

Rasvade lõhestamist teostatakse tööstuslikes mõõdetes nende keetmise teel vees väikese happe või mõne teise aine lisandiga (viimased toimivad katalüsaatoritena). Sellisel teel saadakse tehnilisteks vajadusteks glütseriini ja stearriini (tahkete rasvhapete segu).

b) Seebi saamine. Rasvhapped, nagu kõik happed, annavad soolasid happerühma vesiniku asendamise teel metalliga. Seda võime jälgida järgmises katses. Veidi stearііni lahustatakse eetris ja lisatakse sinna tilk fenoolftaleiini lahust. Selle järel lisatakse tilkhaaval naatriumhüdroksüüdi.



Joon, 17. Rasvade töötlemine stearііniks ja seebiks.

Esimesed leelise tilgad ei muuda fenoolftaleiini värvust, sest leelis neutraliseeritakse lahuses oleva stearііnhappe poolt:

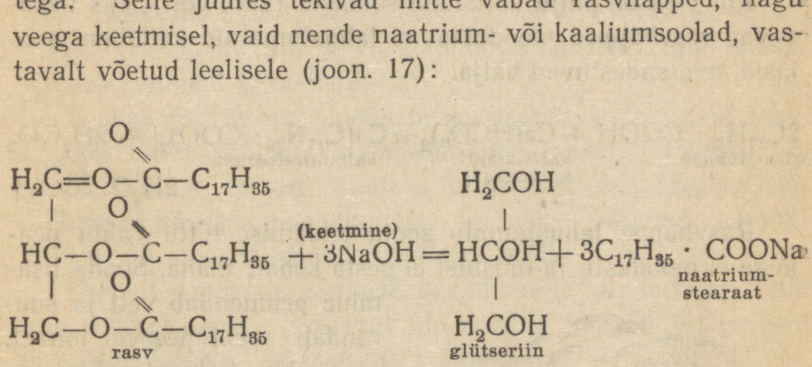
$$\underset{\text{stearііnhape}}{C_{17}H_{35} \cdot COOH} + NaOH = \underset{\text{naatriumstearaat}}{C_{17}H_{35} \cdot COONa} + H_2O$$

Sama sool tekib ka stearііni keetmisel naatriumhüdroksüüdiga.

Naatriumstearaadist koosneb tavaline seep. Naatriumstearaat on tahke seep, sama happe kaaliumsool aga on vedel

seep (roheline seep). **Seepideks nimetatakse üldiselt rasvhapete soolasid.**

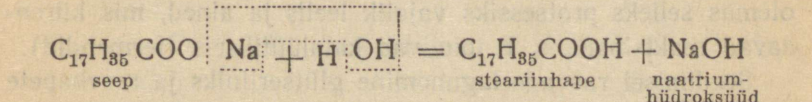
Tavaline seep saadakse rasvadest nende keetmisel leelistega. Selle juures tekivad mitte vabad rasvhapped, nagu veega keetmisel, vaid nende naatrium- või kaaliumsoolad, vastavalt võetud leelisele (joon. 17):



Keetmise lõppemisel võib seepi lasta tarduda kogu massina. Sel juhul saadakse katsumisel tahke seep, mis aga sisaldab kuni 90% vett. Teda nimetatakse **liimseebiks.** Kuivas kohas hoidmisel kuivab selline seep kiiresti.

Seebi vabastamiseks liigsest veest tuleb vedelikule, mis on saadud pärast keetmist, lisandada keedusoola. Seep kerkib sel juhul pinnale ja moodustab pärast tardumist kõva, kokkukuivamatu veevaba seebi massi — **tuumseebi.** Seda protsessi nimetatakse seebi väljasoolamiseks.

Seebi kasutamine pesemiseks põhineb järgmisel nähtusel. Vee toimel (joon. 18) laguneb seep vabaks steariinhappeks ja leeliseks:



Vette jääv leelis kõrvaldab keha pinnalt rasva ja teised mustust tekitavad ained, vaba rasvhape aga tekitab vahtu, mis

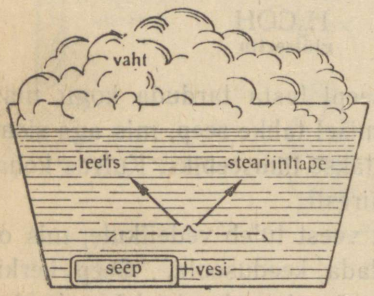
haarab enesega kaasa mustuse osakesi ja uhutakse koos veega minema. Sellest võib järeldada, et mida rohkem tekib pesemisel vahtu, seda paremini toimub mustuse ärapesemine.

Kui vees on palju kaltsiumi soolasid (kare vesi), siis vabanevad rasvhapped moodustavad lahustumatuid kaltsiumi soolasid, mis sadestuvad välja.

$$\underset{\text{stearііnhape}}{2C_{17}H_{35}\cdot COOH} + \underset{\substack{\text{kaltsiumbi-}\\\text{karbonaat}}}{Ca(HCO_3)_2} = \underset{\text{kaltsiumstearaat}}{Ca(C_{17}N_{35}\cdot COO)_2}\downarrow + 2H_2CO_3$$

$$2H_2O \quad 2CO_2\uparrow$$

Rasvhappe lahustumatu soola tekkimise tõttu vahtu peaaegu ei moodustu ja mustust ei pesta kehalt maha. Sooda lisamine pehmendab vett ja suurendab seebi pesevat toimet.



Joon. 18. Seebi pesev toime.

Seebi valmistamine on meil jõudnud määratute kogusteni ja suureneb edaspidi veelgi. A. 1950 toodetakse meil 870 tuhat tonni seepi.

3. Rasvad toitainena. Rasvad on loomade ja inimeste toitainete vajalikuks kooste-osaks.

Seedimisprotsessis toimuvad rasvadega muundused, mis on analoogilised ülalkirjeldatuile. Peensooltes lagunevad rasvad erituva soolemahla toimel glütseriiniks ja rasvhapete sooladeks. Soolte mahlas on olemas selleks protsessiks vajalik leelis ja ained, mis kiirendavad reaktsiooni, s. t. toimivad katalüütiliselt (fermendid).

Seedimisel rasvade lagunemine glütseriiniks ja rasvhapete sooladeks on organismile suure tähtsusega, sest soolte seinu muutumatud rasvad ei saa läbida. Sellepärast läbivad rasvad seedimisrikete puhul sooled, ilma et organism neid omastaks.

Rasvadest kõige kergemini seeditav on või, millel on kõige lihtsam molekulaarne koostis, seepärast soovitatakse teda inimestele, kes kannatavad seedimisrikete all.

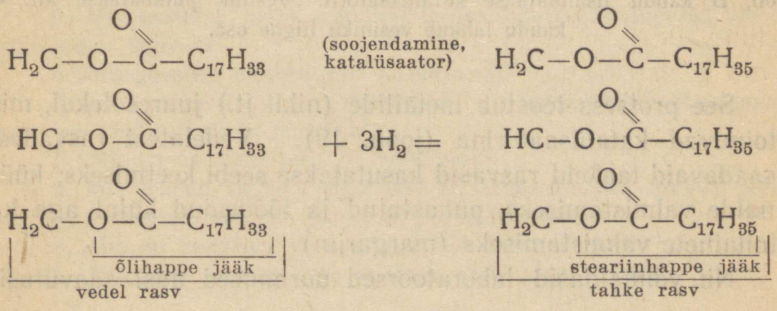
4. **Rasvade hüdrogeenimine.** Nagu teada, on rasvad tahked (lamba- ja loomarasv) ja vedelad, mida harilikult nimetatakse õlideks (enamik taimerasvasid).

Tahked rasvad on moodustatud peamiselt tahketest rasvhapetest (steariinhape, palmitiinhape), vedelad rasvad aga vedelaist rasvhappeist, näiteks õlihappest ($C_{17}H_{33}COOH$). Õlihappe süsivesinik-radikaalis on kaks vesiniku aatomit vähem kui steariinhappes ($C_{17}H_{35}COOH$).

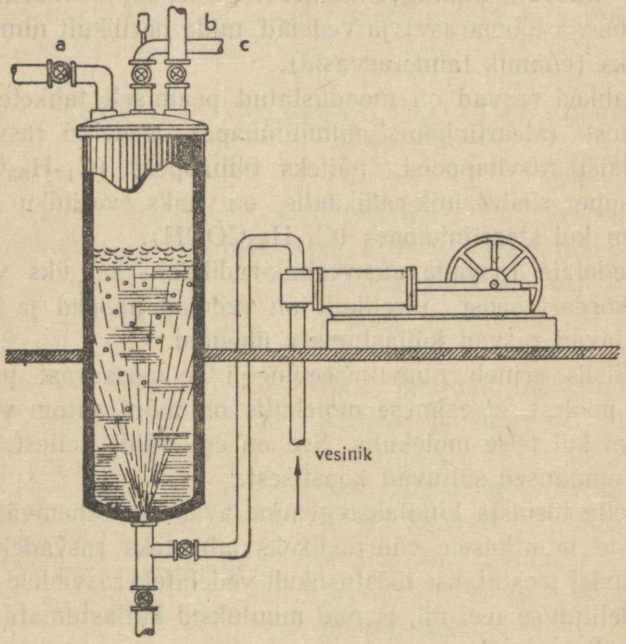
Vedelate rasvade süsivesinik-radikaalis on üks või mitu kahekordset seost, järelikult on vedelad happed ja ka neid sisaldavad rasvad küllastumata ühendid.

Niisiis erineb puuvillaseemneõli loomarasvast peamiselt selle poolest, et esimese molekulis on mõni aatom vesinikku vähem kui teise molekulis. See on ere näide sellest, kuivõrd aine omadused sõltuvad koostisest.

Selle tõsiasja kindlakstegemine avas tee vähemväärtuslike rasvade muutmisele väärtuslikeks tahketeks rasvadeks. Seda muutmist teostatakse tööstuslikult vedelatele rasvadele vesiniku juurdeliitmise teel nii, et nad muutuksid küllastumata ühenditest küllastatuteks:



Vesiniku liitmine vedelaile rasvadele kannab rasvade **hüdrogeenimise** nimetust (vesiniku ladinakeelsest nimetusest «*Hydrogenium*»).



Joon. 19. Rasvade hüdrogeenimise seadis. Toru A kaudu valatakse sisse õli, B kaudu lisandatakse katalüsaatorit. Vesinik pumbatakse alt. C kaudu lahkub vesiniku liigne osa.

See protsess teostub metallide (nikli jt.) juuresolekul, mis toimivad katalüsaatorina (joon. 19). Vedelatest rasvadest saadavaid tahkeid rasvasid kasutatakse seebi keetmiseks, küünalde valmistamiseks, puhastatud ja töödeldud kujul aga ka toitainete valmistamiseks (margariin).

Nii võimaldasid laboratoorsed uurimused uusi saavutusi:

väheväärtuslikud vedelad rasvad, nagu päevalilleõli, puuvillaseemneõli jt. muutuvad keemikute kaasabil heaks tuumseebiks, stearііniks ja tahketeks rasvadeks (margariin).

5. **Kuivavad õlid.** Taimeõlide hulgas moodustavad erilise rühma nn. kuivavad õlid (linaõli, kanepiõli). Nende koostises on küllastumata happed, millede süsivesinik-radikaalis jääb täieliku küllastumiseni puudu mitte vähem kui 4 vesiniku aatomit (sisaldavad molekulis mitte vähem kui 2 kahekordset seost). Liites õhu hapniku kahekordsete seoste kohal, need õlid muutuvad tahketeks oksüdatsiooni produktideks, mis tekitavad tiheda pinnakile.

Sellise omaduse tõttu kasutatakse neid õlisid õlivärvide valmistamisel. Et kiirendada kuivamist (oksüdeerimist), keedetakse õli oksüdeerijatega — seatina jt. metallide oksüüdiga; sel teel saadakse tehniline produkt — osaliselt oksüdeeritud õli — **värnits,** mida segatakse värvimuldadega.

Kordamisküsimusi.

1. Mis on stearііn?
2. Missuguste ainete klassi kuuluvad rasvad?
3. Missugustest ainetest koosnevad rasvad? Kirjutage rasva tekkimise reaktsiooni võrrand stearііnhappest.
4. Mis toimub rasva keetmisel happe juuresolekul? Missugused ained selle juures tekivad?
5. Mis saadakse rasva keetmisel leelise lahuses? Missugused ained selle juures tekivad?
6. Missugustest ainetest võib saada seepi?
7. Mida nimetatakse a) liimseebiks, b) tuumseebiks? Missugune neist on väärtuslikum ja mispärast?
8. Mis on a) tahke seep, b) vedel seep?
9. Mis toimub seebiga pesemisel? Missugused ained tekivad selle juures? Missugust osa nad etendavad pesemisprotsessis?
10. Mis on seebivaht ja missugune on tema tähtsus?
11. Mispärast karedas vees ei ilmne seebi pesev toime?

12. Missuguste füüsiliste omaduste poolest erinevad üksteisest rasvad, mis sisaldavad küllastatud ja küllastumata rasvhappeid?

13. Missuguste keemiliste omaduste poolest erinevad vedelad rasvad tahketest?

14. Missugusel teel muudetakse vedelad rasvad tahketeks ja milleks tehakse seda?

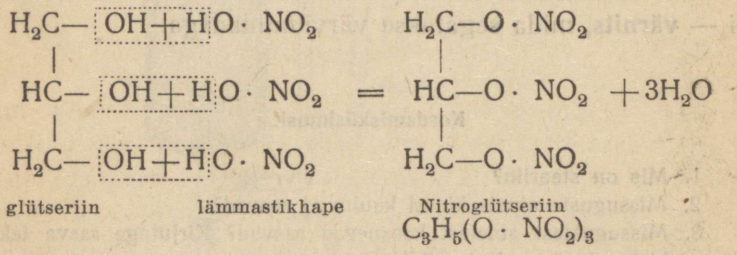
15. Missuguste keemiliste omadustega on kuivavad õlid? Milleks neid kasutatakse?

16. Milles seisab õlivärvi kuivamise protsess?

XV. Mineraalhapete estrid. Nitroglütseriin. Dünamiit.

Estreid võib saada ka alkoholide reageerimisel mineraalhapetega.

Lämmastikhappe toimel glütseriinisse tekib suure lõhkejõuga nitroglütseriin:



Inertsete ainetega segatud nitroglütseriini kasutatakse laialdaselt **dünamiidi** nime all tunnelite, kaevuste jne. lõhkamistöödeks. Inertseid aineid lisatakse selleks, et vältida nitroglütseriini iseplahvatamist.

Esimesena soovitas nitroglütseriini kasutada lõhkeainena vene teadlane **N. N. Zinin.**

Nitroglütseriini plahvatusel eralduvad lämmastiku aatomid molekulidest ja paarikaupa ühinedes eralduvad vaba gaasina (N_2), süsiniku ja vesiniku aatomid aga ühinevad vabanenud hapnikuaatomitega ja annavad põlemise lõpp-produkte —

süsihappegaasi ja vett. Kahest nitroglütseriini molekulist eraldub selle juures veel üks vaba hapnikuaatom:

$$\underset{\text{nitroglütseriin}}{2C_3H_5(ONO_2)_3} \xrightarrow{\text{(soojendamine, löök)}} 3N_2 + 6CO_2 + 5H_2O + O$$

Nitroglütseriini plahvatusel eraldub suur hulk soojust, kuid ei teki tahkeid aineid (erinevalt mustast püssirohust). Gaasiliste produktide paisumine kõrge temperatuuri tõttu annab plahvatusele eriti suure purustava jõu.

Kordamisküsimusi.

1. Kirjutage nitroglütseriini valem.
2. Mis toimub nitroglütseriini plahvatusel?
3. Mille poolest erineb nitroglütseriini plahvatus musta püssirohu plahvatusest?
4. Mis on dünamiit?

XVI. Süsivesikud.

Kõigile tuntud suhkur kuulub laialdasse ainete rühma, mis sisaldavad kolme elementi: süsinikku, vesinikku ja hapnikku. Selle ainete rühma nimetuseks on **süsivesikud.** Niisugune nimetus on antud neile sellepärast, et enamiku nende ainete molekulid sisaldavad vesinikku kaks korda rohkem kui hapnikku (nagu vees). Nimetus «süsivesikud» anti selle rühma ainetele siis, kui arvati, et kõikide nende ainete molekulides on vesinikku kaks korda rohkem kui hapnikku. Hiljem aga avastati palju aineid, mis oma keemiliste omaduste poolest tuli liigitada süsivesikuks, kuid millede hapniku ja vesiniku sisalduse vahekord oli teine kui vees. On olemas aineid, milles vesiniku ja hapniku sisalduse suhe on sama mis vees, kuid omaduste poolest ei kuulu süsivesikute hulka. Seepärast tuleb meeles pidada, et see nimetus ei vasta ainete koostisele ja on püsinud ainult tavana.

Süsivesikute hulka kuuluvad ained etendavad väga suurt osa elava organismi elus ja neid kasutatakse laialdaselt tehnikas.

1. **Lihtsuhkrud ehk monosahhariidid.** Võrdlemisi lihtsa koostisega süsivesikuks on **glükoos** ehk viinamarjasuhkur. Glükoosi sisaldub tunduval hulgal viinamarjamahlas ja teistes magusates puuviljades, väikestes kogustes aga taimede ja loomade kõikides kudedes. Glükoosi osa elavas organismis on väga suur: tema oksüdeerimisel tekib soojus — energia, mida elav organism kasutab oma elutegevuseks.

Vabal kujul kasutatakse glükoosi laialdaselt kondiitritööstuses, samuti arstiteaduses.

Glükoosi molekuli koostis väljendub valemiga $C_6H_{12}O_6$. Nagu tõestas esimesena kuulus vene õpetlane A. M. Butlerov (1859), võib glükoosiga sarnaseks suhkruaineks muutuda teatud tingimuste juures ka formaldehüüd $H - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$

Järgnevalt tehti kindlaks, et siin toimub kuue formaldehüüdi molekuli ühinemine üheks suureks molekuliks. See juhtum näitab, missugused rabavad muutused võivad toimuda **polümerisatsiooni,** s. t. ühesuguste molekulide üksteisega ühinemise tulemusena. Siin muutus terava lõhnaga gaasiline aine tahkeks magusa maitsega aineks. Nagu teistelgi juhtudel (võrrelge kautšuki sünteesi), lähteaine molekulid, antud juhul formaldehüüd (CH_2O), on uue aine «ehituskiviks», millest tekib keemilise reaktsiooni tulemusena lõpp-produkti — suhkru molekulid:

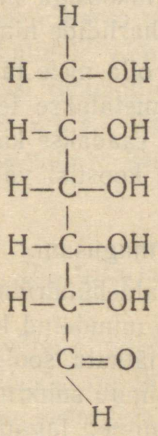
$$\underset{\text{formaldehüüd}}{6CH_2O} \overset{\text{(polümerisatsioon)}}{=} \underset{\text{suhkur}}{C_6H_{12}O_6}$$

Suhkrute molekulides sisalduvad hüdroksüülrühmad. Neid on kerge avastada glütseraatidega sarnanevate **sahharaatide**

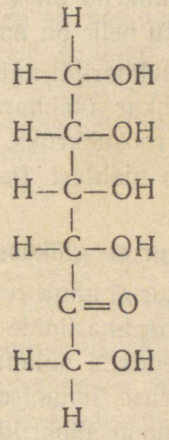
tekkimise kaudu. Kui lubjapiimasse lisada kontsentreeritud glükoosi lahust, siis kaltsiumhüdroksüüdi üleminekuga kaltsiumsahharaadiks, mis vees hästi lahustub, vedelik muutub läbipaistvaks.

Glükoosi molekulides sisaldub peale selle veel aldehüüdrühm, mille tõttu glükoos, nagu kõik aldehüüdid, reageerib ammoniakaalse hõbeoksüüdi või vask(II)hüdroksüüdi lahusega. Paljud suhkrud sisaldavad aldehüüdrühma asemel ketoonrühma, näiteks puuviljas ja mees sisalduv **fruktoos.**

Näitena toome glükoosi ja fruktoosi valemid:



glükoos



fruktoos

Toodud valemite alusel võime defineerida süsivesikuid järgmiselt:

Süsivesikud on orgaanilised ained, mille molekulid sisaldavad aldehüüdrühma või ketoonrühma ja hüdroksüülrühmi.

Teiste sõnadega, süsivesikud on aldehüüdalkoholid või ketoonalkoholid.

Glükoos on lihtsuhkrute või «monosahhariidide» esindaja («*monos*» tähendab «üks»).

Monosahhariide on palju (mitmesuguseid isomeere).

2. **Disahhariidid.** Lihtsuhkrute molekulidel on võime ühineda suuremateks molekulideks, mille juures muutuvad ka füüsilised ja keemilised omadused. Nii näiteks taimedes ühineb fermentide toimel kaks lihtsuhkru molekuli keerukama suhkru molekuliks, kaotades selle juures ühe molekuli vett:

$$\underset{\text{monosahhariid}}{2C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{(fermendid)}} \underset{\text{disahhariid}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

Sellised suhkrud on võrreldes glükoosiga nagu kahekordsed, mille tõttu neile on antud disahhariidide nimetus.

Sellise disahhariidi näiteks võib olla meie tavaline toiduks kasutatav suhkur (sahharoos). Nimetatakse teda kas peedisuhkruks või roosuhkruks, sest teda saadakse kas suhkrupeedi või suhkruroo mahlast. Peedisuhkru koostist väljendab valem $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Peedisuhkur on glükoosist palju magusam.

Peedisuhkur ei anna reaktsiooni aldehüüdrühma peale, sest viimane on disahhariidide molekulis muudetud kujul. Kui aga suhkrut soojendada sulamiseni ja jätkata soojendamist kuni pruunika värvuse ilmumiseni, siis toimub suhkru osaline lagunemine ja monosahhariidide tekkimine: lagunemisproduktid annavad kõik reaktsioonid aldehüüdrühma peale.

Sama toimub ka peedisuhkru lahuse keetmisel happega, mis põhjustab hüdrolüüsi (hape on katalüsaatoriks):

$$\underset{\text{peedisuhkur (disahhariid)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{(keetmine happega)}} \underset{\text{glükoos}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoos}}{C_6H_{12}O_6}$$

monosahhariidid

3. **Polüsahhariidid.** Taimedes tekitab glükoos, tihendudes eriliste fermentide toimel, suhkruga vähe sarnase aine, mida

tunneme **tärklise** nime all. Sellest tihenemisest võtab osa suur hulk glükoosi molekule, mis selle juures kaotavad vee. Kuna pole veel suudetud selgitada glükoosi molekulide arvu, mis moodustavad tärklise molekuli, siis viimase valem esitatakse järgmisena: $(C_6H_{10}O_5)$ n. Märk «n» pärast sulgusid tähendab sulgudes oleva rühma suurt kordumiste arvu. Glükoosi ülemineku võrrandit tärkliseks võime kujutada järgmiselt:

$$\underset{\text{n molekuli glükoosi}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{(fermendid)}} \underset{\text{üks tärklise molekul}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O$$

Kirjeldatud protsess võib toimuda ka vastupidises suunas: tärklise molekulidele võib liituda vesi (toimub hüdrolüüs) ja saame glükoosi molekulid: tärklis muutub suhkruks. Selline protsess tekib eriliste fermentide mõjul, samuti ka tärklise keetmisel vees vähese happe lisandiga (viimane toimib katalüsaatorina).

$$\underset{\text{tärklis}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \xrightarrow{\text{(keetmine happega)}} \underset{\text{suhkur (glükoos)}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Taimedes võivad glükoosi muundumised tekitada ka **tselluloosi.** Tselluloosist on ehitatud taimerakkude seinad. Tselluloosi valem on sama mis tärklisel $(C_6H_{10}O_5)$n, suhkru tihendunud molekulide arv on tselluloosis aga märksa suurem kui tärklises. Puhta tselluloosi näiteks võib olla vatt, vähem puhta näiteks aga valge filterpaber.

Tselluloos, liites vee, võib muutuda glükoosiks nagu tärkliski. Selline muundumine toimub taimedes, seda võib aga teostada ka kunstlikult.

Tselluloos ja tärklis kui suure hulga lihtsuhkru molekulide ühinemisest moodustunud ained on saanud ühise nimetuse polüsahhariidid (*«polü»* tähendab «mitu-»).

4. **Süsivesikute tekkimine taimedes. Fotosünteesi.** Glükoosi tekkimine, s. t. süntees ja kirjeldatud muundused toimuvad taimedes. Glükoos tekib rohelistes lehtedes valguse mõjul, mille tõttu see protsess on saanud **fotosünteesi** nimetuse. Glükoosi tekkimiseks saavad lehed toormaterjali juurte kaudu maapinnast imetava vee ja õhust omastatava süsihappegaasi näol.

Fotosünteesi protsessi ja rohelise aine — klorofülli osa selles tõestas pärast palju aastaid kestnud pidevaid uurimisi suur nõukogude teadlane K. A. Timirjazev.

Suur vene teadlane Kliment Arkadjevitš Timirjazev, kes tegi surematuks oma nime klassikaliste uurimustega fotosünteesi protsessidest, millega on seotud taimede ja kogu loomariigi olemasolu. Ta tõestas, et taimed päikese energia kaasabil omastavad õhust süsihappegaasi. Selle tulemusena tekivad taimedes süsihappegaasist ja veest süsivesikute keerulised molekulid. Ta tõestas, et energia jäävuse seadus on rakendatav elu nähtuste puhul ja purustas igaveseks reaktsioonilise idealistliku teooria «elujõust».



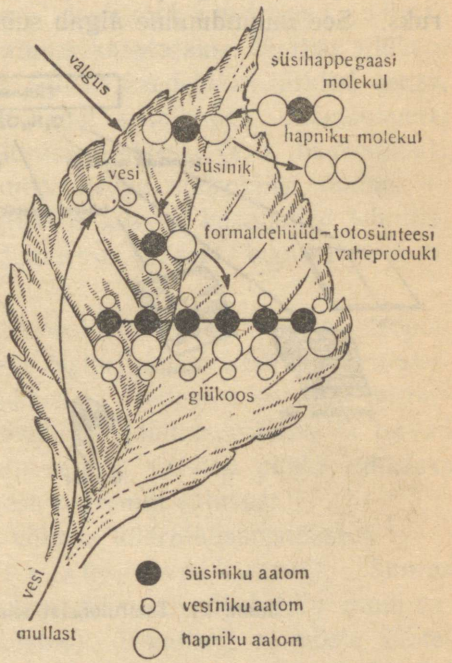
K. A. Timirjazev (1843—1920).

Timirjazev seostas harmooniliselt oma loomingus teooria praktikaga, toetas tuliselt ristiku külvikorda võtmist, propageeris mineraalväetiste tarvitamist, kunstlikku niisutamist, sügavkündi võitluseks põua vastu jne.

K. A. Timirjazev oli tõeline teadlane-kodanik. Ta tervitas määratu rõõmuga Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni, mis andis võimu tööliste ja talupoegade kätte. Kaks ja pool aastat, mis ta veel elas nõukogude võimu ajal, olid tema teadusliku ja ühiskondliku tegevuse erilise tõusu aastateks. Vaatamata haigusele, võttis ta saadikuna loovalt osa Moskva Nõukogu tööst. Timirjazevile püstitati Moskvas mälestussammas.

Skeemil (joon. 20) on näidatud fotosünteesi keeruka protsessi peamised staadiumid.

Süsihappegaas lagundatakse lehe rakkudes olevais klorofülli-terakestes valguse käes; hapnik eraldub tagasi õhku, süsinik jääb aga sünteesi produktidesse, mis muutuvad järgnevalt glükoosiks. Glükoosi tekkimise järel liigub see mööda juhtkimpude sooni taime mitmesugustesse osadesse ja ladestub seal varuna, muutudes tärkliseks. Nii tekivad tärklise varud juurtes (porgand), mugulates (kartul) ja seemnetes (teravili).



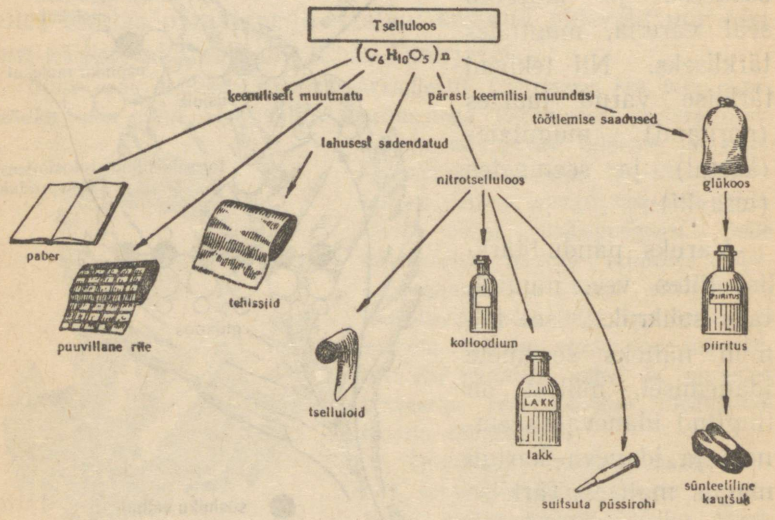
Joon. 20. Fotosünteesi skeem (glükoosi tekkimine rohelises lehes).

Varuks pandud tärklis, liites vee, muutub taas suhkruks; see toimub näiteks seemnete idanemisel, millest on tingitud idanevate seemnete ja idaneva kartuli magus maitse. Tärklise suhkruks muutumisega on seletatav ka külmunud kartuli magus maitse.

Glükoosi tekkimine lehtedes ja kõik tema edasised muundumised toimuvad eriliste fermentide (orgaaniliste katalüsaatorite) toimel. Lehtedes on selliseks aineks klorofüll; mitterohelistes taime osades, milles puudub klorofüll, glükoosi ei teki.

5. **Süsivesikute tähtsus loomade toitmises.** Süsivesikud

nagu rasvadki peavad olema loomade ja inimese toidu koostises. Täiskasvanud inimene peab tarvitama ööpäeva jooksul küllaldaselt süsivesikuid suhkru ja tärklise näol (leivas, kartulis, tangutoitudes jne.). Suhkur omastatakse organismi poolt vahetult, tärklis aga peab seedimisprotsessis muutuma suhkruks. See muundumine algab suus sülje erilise fermendi toi-



Joon. 21. Tselluloosist saadavad produktid.

mel, mille tõttu pikemaaegsel leiva suus mälumisel tekib magus maitse. Tärklise seedimine lõpeb sooltes soolemahla fermentide toimel.

Tsaari-Venemaal toodeti suhkrut 999 tuhat tonni (a. 1913). A. 1928 Nõukogude Liidus toodeti suhkrut 1300 tuhat tonni, a. 1940 — 2151 tuhat tonni. Viie aasta plaani kohaselt suhkru toodang a. 1950 on 2400 tuhat tonni. Täielikult kasutamisele võetakse 92 taastatud ja 10 uuestiehitatud vabrikut.

6. **Süsivesikute tehniline töötlemine.** Eespool kirjeldatud süsivesikute tähelepanuväärsed muundused toimuvad hüdrolüüsi tõttu nende keetmisel veega happe juuresolekul. See võimaldab kasutada tärklise ja tselluloosi hüdrolüüsi tööstuslikes tingimustes (joon. 21).

Glükoosi saamine keerukamatest süsivesikutest. Suures ulatuses kasutatakse tärklise glükoosiks muundamise võimalust. Selleks keedetakse tärklist veega, millele on lisandatud veidi hapet (soolhapet, väävelhapet), mis kiirendab vee juurdeliitmise protsessi (s. t. hüdrolüüsi). Tärklisest saadav magus mittetäieliku hüdrolüüsi saadus — **siirup** või lõppsaadus — **glükoos** leiavad kasutamist tehnilisteks vajadusteks või toiduainena (pärast hoolikat puhastamist).

Samal teel saadakse glükoosi tselluloosist, peamiselt puidust. Puidu töötlemine selleks otstarbeks on kasulik toormaterjali odavuse tõttu, kuid puidus on tselluloos segatud mitmesuguste ainetega, mis raskendavad tootmisprotsessi ja teevad tootmise kalliks. Vaatamata sellele, hakkab puidu suhkruks töötlemine omandama järjest suuremat tähtsust.

NSV Liidus on loodud võimas hüdrolüüsimistööstus.

Piirituse saamine süsivesikutest. Suures ulatuses kasutatakse tehnikas glükoosi alkoholiks muundamise protsessi (piiritusetööstus). Tavaliselt ei võeta lähteaineks kallist suhkrut, vaid tärklis (s. t. teda sisaldavad ained: kartul, jahu jt.). Seejuures muundub tärklis alguses glükoosiks fermendi toimel, mis viiakse segusse eriti selleks lisandatava linnase (kasvamaläinud odraterad) koostises. Seejärel muundub glükoos teise fermendi toimel, mida toodavad pärmiseened, piirituseks ja süsihappegaasiks:

$$\underset{\text{glükoos}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{(ferment)}} \underset{\text{viinapiiritus}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2\uparrow$$

Alates 1935. a. algas meil piirituse tootmine puidu hüdrolüüsi teel, millel on suur rahvamajanduslik tähtsus: üks tonn saepuru asendab selle juures tonni kartuleid või 300 kg teravilja.

1950. aastaks taastatakse ja ehitatakse uued puidu hüdrolüüsimise vabrikud. Piirituse toodang puidust suureneb 8 korda, võrreldes sõjaeelse ajaga.

Tehissiidi ja plastmassi saamine tselluloosist. Viimasel ajal leidis tselluloos erilise kasutamisala: temast osatakse valmistada tehissiidi. Selline tselluloosi töötlemine põhineb tema molekuli struktuuri iseärasustel.

Nagu juba oli juttu, on glükoosi molekulis süsinikuga seotud hüdroksüülrühmad, mis iseloomustavad alkohole. Need rühmad annavad glükoosile ja tema tihendusproduktile — tselluloosile alkoholide omadused: reageerida hapetega ja anda estreid.

Tselluloosi estrid lahustatakse ja saadakse viskoosne lahus. Kui seda lahust pressida läbi peenimate avade sadestusvanni, milles toimub estri lagundamine ja vaba tselluloosi eraldumine, siis saadakse küllalt vastupidavad kiud.

Selliselt toodetakse tehiskiudu, mis oma välimuselt ja teistelt omadustelt on loodusliku siidiga väga sarnane. Sarnasus on siin muidugi puhtväline, sest siidiusside näärmete poolt eritatav looduslik siid on valkaine, tehissiid aga süsivesik. See ei takista mõningatel tehissiidi sortidel olemast välimuselt ja tugevuselt loodusliku siidi vääriline.

Tehissiidi võib saada tselluloosi (vati, paberimassi) estriks — nitrotselluloosiks muutmisel lämmastikhappe ja väävelhappe seguga töötlemise teel. Saadud nitrotselluloos lahustatakse piirituse ja etüüleetri segus ning töödeldakse.

Tselluloosi saab lahustada ka leelisega ja väävelsüsinikuga

töötlemise teel; sel viisil saadakse siid, mida nimetatakse **viskoosiks.**

Tselluloos lahustub ka vask(II)hüdroksüüdi ammoniakaalses lahuses. Sel juhul saadakse nn. **vask-ammoniaak-siid,** mis on eriti kõrge kvaliteediga. Kõigil neil juhtudel koosneb niit, mis saadakse sadestusvannis ja järgneva töötlemisega, puhtast taaseraldunud tselluloosist.

Tehissiidi uusima tootmisviisi puhul töödeldakse tselluloosi äädikhappe anhüdriidiga. Saadav ester — **atsetüültselluloos** annab otse sadestusvannis tehissiidi kiud. Sel juhul saadav kõrgeväärtuslik tehissiid (atsetaat-siid) ei ole tselluloos, vaid selle ester. Sellist estrit ei teki looduslikes tingimustes.

Tselluloosi estreid kasutatakse mitmesuguseks otstarbeks. Eriti mitmekesise kasutusalaga on **nitrotselluloos.**

Nitrotselluloos, mida saadakse tselluloosi reageerimisel vajalikust väiksema hulga lämmastikhappega, sulatatakse kampriga (tahke lõhnav aine, mida saadakse kas kampripuust või sünteetiliselt). Kokkusulanud aine annab pärast mehaanilist töötlemist plastilise materjali — **tselluloidi.** Viimast kasutatakse mitmesugusteks otstarveteks, peamiselt aga kinofilmide valmistamiseks.

Piirituse ja eetri segus lahustatud nitrotselluloos annab **kolloodiumi.** Lahusti aurumisel jääb kolloodiumist järele küllalt tugev nitrotselluloosi kile. Selle omaduse tõttu kasutatakse teda arstipraktikas väikeste sidemete kinnitamiseks.

Nitrotselluloosi kasutatakse viimasel ajal ka kõrgeväärtuslike lakkide valmistamiseks (autolakid jt.).

Samasuguselt kasutatakse ka atsetüültselluloosi. Temast valmistatakse lakke ja tselluloidi taolisi plastilisi materjale. Viimastel on võrreldes tselluloidiga väärtuslik omadus: nad on vähem tuleohtlikud. Selle tõttu valmistatakse neist tulekindlat kinofilmi.

Plastilise materjalina kasutatakse ka viskoosi. Läbi pilude pressimisel saadakse temast läbipaistvad õhukesed lehed, mida nimetatakse tsellofaaniks. Neid lehti kasutatakse toiduainete pakkimiseks ja muuks otstarbeks.

Tehissiidi valmistamisega tehti NSV Liidus algust 1925. a., millal toodeti 100 tonni. Kümme aastat hiljem toodeti juba 5600 tonni. Viie aasta plaanis on ette nähtud 4 vabriku ehitamise lõpetamine ja 3 uue ehitamine. Tehissiidivalmistamine suureneb 4,6 korda, võrreldes sõjaeelsega.

Suureneb ka lakkide valmistamine. Viimasel viisaastakul ehitatakse 2 uut lakivabrikut. Lakid on parimaks metallide korrosioonikaitse materjaliks. Hakatakse valmistama mitmesuguse otstarbega lakke: elektri-isolatsiooni lakke, lakke kaitseks valguse ja vee vastu, tulekindlaid lakke jne.

Lõhkeainete saamine tselluloosist. Sama reaktsiooni tüüpi, mis on kirjeldatud tehissiidi saamise menetluste aluseks, saab kasutada ka lõhkeainete tootmiseks, mis oma lõhkejõult tugevasti ületavad musta püssirohu.

Kui reaktsiooni teostada lämmastikhappe üleküllusesˇ, siis ühineb tselluloosiga suurim arv nitrorühmi NO_2 (3 nitrorühma 6 süsinikuaatomi kohta) ja saadakse **trinitrotselluloos.**

Selguse mõttes võib tselluloosi valemit $(C_6H_{10}O_5)n$ kujutada hüdroksüülrühmade märkimisega:

$$\left[(C_6H_7O_2)\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n$$

Tselluloosi reaktsiooni üleküllusesˇ võetud lämmastikhappega võib kujutada järgmiselt:

$$\left[(C_6H_7O_2)\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n + 3nHO \cdot NO_2 = 3nH_2O + \left[(C_6H_7O_2)\begin{matrix}O \cdot NO_2\\O \cdot NO_2\\O \cdot NO_2\end{matrix}\right]_n$$

Trinitrotselluloosi ebapüsivates molekulides on tselluloosijäägid (põlev aine) ühendatud nitrorühmaga, mis kergesti eraldab hapnikku. Selle tulemusena ta süttib kergesti, löögi tagajärjel aga plahvatab. Teatud viisil töödeldud nitrotselluloos on kasutamisel lõhkeainena **püroksüliini** ehk suitsuta püssirohu nime all. Viimane nimetus on antud talle seepärast, et tema plahvatusel ei teki suitsu andvaid tahkeid aineid. Püroksüliini kasutatakse mäeasjanduses.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse süsivesikuteks?
2. Kuidas on ehitatud glükoosi molekul? Missuguseid funktsionaalseid rühmi ta sisaldab?
3. Kuidas tõestatakse aldehüüdrühma olemasolu?
4. Mis toimub piirituskäärimisel ja mis põhjustab selle protsessi?
5. Mispärast peedisuhkur (roosuhkur) kuulub disahhariidide hulka?
6. Tuletage disahhariidi valem, lähtudes monosahhariidi valemist.
7. Kuidas teostub disahhariidi lagundamine monosahhariidideks?
8. Tuletage tärklise valem, lähtudes monosahhariidi valemist.
9. Kuidas tekivad süsivesikud taimedes?
10. Mis põhjustab süsivesiku hüdrolüüsi a) organismis, b) tehnikas?
11. Missugused lõppsaadused tekivad tärklise hüdrolüüsil?
12. Milleks kasutatakse tselluloosi?
13. Kuidas kasutatakse tselluloosi estreid?
14. Mis on tselluloid ja kuidas teda saadakse?
15. Mis on kolloodium ja kuidas teda saadakse?
16. Kuidas saadakse tehissiidi?

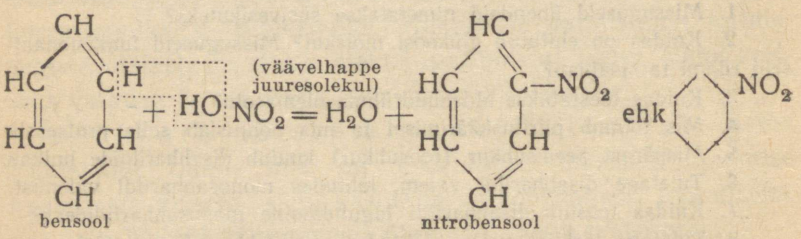
XVII. Lämmastikku sisaldavad orgaanilised ühendid.

1. **Nitrobensool.** Eespool vaatlesime orgaanilisi aineid, mis sisaldavad lämmastikku, ja nimelt nitroglütseriini ja nitrotselluloosi. Mõlemad nad on **lämmastikhappe estrid.** Saadakse neid lämmastikhappe molekulide reageerimisel hüdroksüülrühmadega, mis sisalduvad orgaanilise aine (glütse-

riini, tselluloosi) molekulides. Nendes ühendites nitrorühm ($-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ ehk $-NO_2$) on seotud süsiniku aatomitega hapniku aatomi kaudu.

Nitrorühma saab viia ka aine molekuli valemisse, mille koostises puuduvad alkoholirühmad, ja nimelt bensooli ja selle derivaatide molekulidesse.

Reaktsioon toimub järgmise võrrandi alusel (reageerivate ainete valemid on antud struktuursel kujul):



Reaktsioon toimub kontsentreeritud väävelhappe juuresolekul vett neelava ainena. Sel reaktsioonil eraldub bensooli molekulist vesinikuaatom ja moodustab happe OH rühmaga vee; mõlemate molekulide jäägid aga ühinevad. Sel juhul nitrorühma lämmastik ühineb vahetult bensoolirõnga süsinikuga. Selliseid ühendeid nimetatakse **nitroühenditeks** ja reaktsiooni — **nitreerimiseks.** Nende ühendite molekulides, erinevalt estritest, ei ole lämmastiku ja süsiniku aatomite vahel sillakest hapniku aatomi näol.

Nitreerimisel, s. t. bensooli lämmastikhappega töötlemisel saadakse helekollane vedelik — **nitrobensool.**

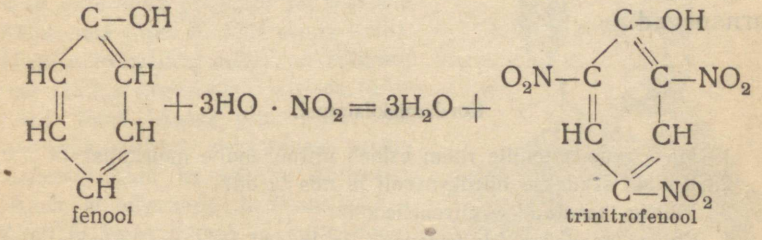
Nitrobensoolil on meeldiv mõrumandli lõhn; kasutatakse teda odava lõhnaainena parfümeerias, samuti ka lähteainena teiste bensooli derivaatide valmistamisel.

Samuti nagu bensooli, saab nitreerida ka tema derivaate toluooli, fenooli jt.

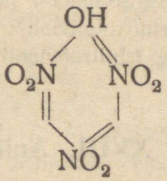
2. **Nitroühendid lõhkeainetena.** Nitrobensooli molekulis on üks nitrorühm. See aine on üsna püsiv. Aromaatsete ühendite molekulid, mis sisaldavad mitu nitrorühma, on aga ebapüsivad.

Bensooli derivaatide — toluooli, fenooli jt. nitreerimisel saadatakse sõjanduses kasutatavaid tugevaid lõhkeaineid.

Fenooli nitreerimisel saadakse tahke kristalliline kollase värvusega aine — **trinitrofenool:**



ehk

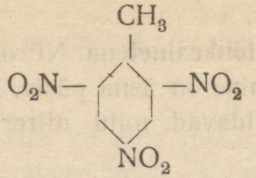


Trinitrofenool lahustub vees hästi, andes intensiivse kollase värvusega lahuse.

Trinitrofenool on tugevamate happeliste omadustega kui fenool; nimetatakse teda harilikult **pikriinhappeks** ja tema soolasid — **pikraatideks.**

Pikriinhape on ühtlasi ka värvaine. Ta värvib villa ja siidi kollaseks. Nüüd aga teda värvainena ei kasutata, vaid tarvitatakse peamiselt lõhkeainete valmistamisel.

Tõluooli nitreerimisel saadakse **trinitrotoluool** ehk **trotüül:**



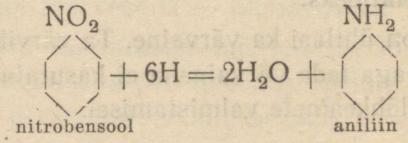
Trotüül on käsitsemisel vähem ohtlik kui pikriinhape ja ka hinnalt odavam. Neil põhjustel kasutatakse teda pikriinhappest sagedamini lõhkeainena. Bensooli derivaatide kasutamine lõhkeainete saamiseks lähendab selle tööstuse värvainete tööstusega, sest lähteained on ühised ja tootmise meetodid sarnanevad.

Kordamisküsimusi.

1. Missugune aatomite rühm esineb nitroühendite molekulis?
2. Kuidas saadakse nitrobensooli ja mis ta on?
3. Milleks kasutatakse nitrobensooli?
4. Kuidas saadakse trinitrofenooli ja kuidas teda veel nimetatakse?
5. Kuidas saadakse trinitrotoluooli?
6. Milleks kasutatakse trinitrofenooli ja trinitrotoluooli?

XVIII. Aniliin.

Nitrobensooli taandamisel atomaarse vesinikuga muutub nitrorühm NO_2 amiinorühmaks NH_2. Amiinorühma võib vaadelda kui ammoniaagi jääki (ammoniaagi molekuli ilma ühe vesinikuaatomita). Reaktsiooni tulemusena tekib uus aine — **aniliin:**

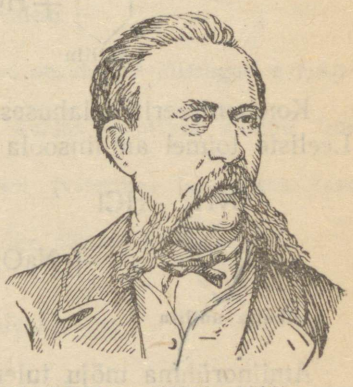


Nitrobensooli taandamiseks valatakse teda soolhappe lahusesse, millesse on lisatud raualaaste. Raua reageerimisel happega tekib atomaarne vesinik, mis taandabki nitrobensooli aniliiniks.

Aniliin on selleks lähteaineks, mida töödeldes saadakse mitmesuguse koostisega värvaineid.

Aniliini saamise võimaluse nitrobensoolist tõestas esimesena vene teadlane **Zinin.**

Nikolai Nikolajevitš Zinin (1812—1880) oli Kaasani ülikooli professor, selle järel Peterburi arstiteaduse akadeemia professor ja Teaduste Akadeemia liige. A. 1841 sai ta aniliini nitrobensoolist, millel on määratu suur tähtsus orgaaniliste värvide tööstuses. Tema teostas peale selle rea teisi väärtuslikke orgaaniliste ainete sünteese. Kuid ka aniliini sünteesist jätkub, et teha teda kuulsaks. «Kui Zinin ei oleks teinud ka mitte midagi peale nitrobensooli aniliiniks muutmise,» kirjutas temast üks kaasaegseid, «siiski tema nimi jääks kuldsete tähtedega keemia ajaloosse kirjutatuks.» Zinini õpilane, kuulus A. M. Bulterov iseloomustab teda «kui sügavat patriooti, kes ustavalt armastas Venemaad ja võttis südamesse tema huvisid ning kaitses vene teaduse autonoomiat».



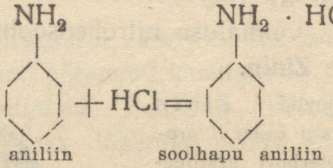
N. N. Zinin (1812—1880).

Revolutsioonieelsel Venemaal ei kasutatud Zinini avastust tehnikas laialdasemalt. Alles nõukogude võimu ajal seltsimees Stalini korraldusel loodi meil võimas sünteetiline tööstus, selle hulgas ka aniliinvärvide tööstus, mis rahuldab täielikult sotsialistliku majanduse vajadusi.

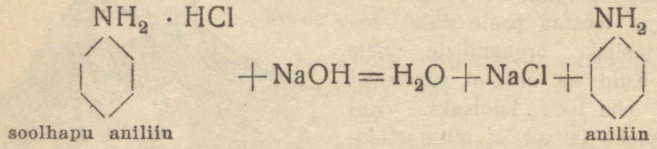
Aniliin on värvusetu õline vedelik, mille keemistemperatuur on 182°, hangumistemperatuur 6°, vees lahustub vähe, mürgine.

Õhu toimel aniliin tumeneb kiiresti, sest aniliini oksüdeerumisproduktid on tumeda värvusega.

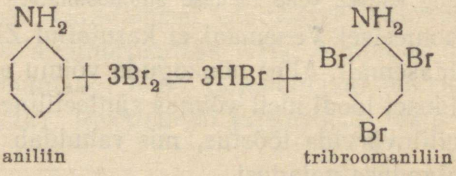
Amiinorühma NH_2, s. t. ammoniaagi jääki sisaldava ainena on ta aluseliste omadustega, kuigi nõrgematega kui ammoniaak. Hapetega annab ta vees hästi lahustuvaid soolasid:



Kontsentreeritud lahusest sadeneb aniliinsool kristallidena. Leeliste toimel aniliinsoola lahusesse eraldub aniliin uuesti:



Amiinorühma mõju tulemusena bensoolirõngale toimuvad aniliiniga asendusreaktsioonid (võrdle fenooliga). Näiteks aniliini vesilahusele broomvett lisandades tekib kohe valge sade — tribroomaniliin:



Aniliin oksüdeerub kergesti. Nagu juba öeldud, on aniliini värvuse tumenemine õhu käes tema oksüdeerumise tulemuseks.

Aniliini oksüdeerumisel saadakse värvainetena kasutatavaid värvilisi aineid. Näiteks kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) toimel aniliinisse tekivad algul rohelise värvusega, pärast sinise värvusega ja lõpuks musta värvusega ained (vastavalt oksüdeerumisastmele).

Lõppsaadus — aniliinmust on heaks puuvilla ja naha värviks.

Kordamisküsimusi.

1. Mis on aniliin? Kirjutage tema valem.
2. Kuidas saadakse aniliini?
3. Missugused on aniliini keemilised omadused? Missugustes reaktsioonides nad avalduvad?
4. Kuidas saadakse aniliinsoola? Kuidas saadakse aniliini tema soolast?
5. Mis tekib aniliini oksüdeerumisel (valemita) ja milleks kasutatakse saadud ainet?
6. Missuguse tööstuse jaoks on aniliin põhimiseks tooraineks?

XIX. Valgud.

Orgaaniliste ainete keerukamaks rühmaks on valgud. Valgu näiteks võib olla kanamuna valge. Valkude koostises on süsinik, vesinik, hapnik, lämmastik, aga mõnede valkude koostises esineb ka väävel ja fosfor.

Valgud on rakkude protoplasma koostise peamiseks osaks. Valkudeta ei ole elu. Valgud moodustavad samuti loomade naha, villa, karvad, suled, sarved, kabjad, küünised. Valgud koos rasvadega ja süsivesikutega peavad tingimata kuuluma loomade ja inimeste toidu koostisse. Täiskasvanud inimene peab saama ööpäevas umbes 80 g valkusid.

1. **Valkude koostis. Amiinohapped.** Käesoleva ajani ei ole valkude valemid veel täielikult kindlaks tehtud. On ainult selge, et nende molekulid on väga suured ja koosnevad üksikutest

lülidest — nn. amiinohapetest. Amiinohapete molekulid sisaldavad happerühma COOH ja leeliseste omadustega amiinorühma NH_2.

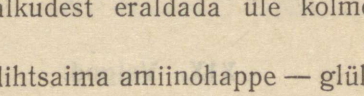
Vastupidiste omadustega rühmade tõttu võivad amiinohapete molekulid ühineda üksteisega ja moodustada suuri valkude molekule.

Valgud on orgaanilised ained, millede molekulid koosnevad suurest hulgast üksteisega ühinenud mitmesuguste amiinohapete jääkidest.

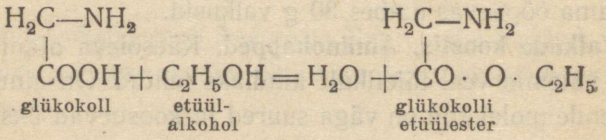
Valkude molekulid koosnevad samuti nagu polüsahhariidide (tärklise, tselluloosi) molekulid võrdlemisi väikestest, kuid paljukordselt korduvatest aatomite rühmitistest.

Tärklise ja tselluloosi molekulides korduvad ühed ja samad aatomite rühmitised ($C_6H_{10}O_5$), valkude koostisse kuuluvad aga mitmesuguste amiinohapete rühmitised. Käesoleva ajani on õnnestunud valkudest eraldada üle kolmekümne üksiku amiinohappe.

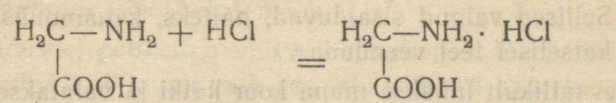
Näitena toome lihtsaima amiinohappe — glükokolli (amiinoäädikhappe) valemi:



Karboksüülrühma olemasolu amiinohapete molekulides annab neile happelised omadused. Seetõttu reageerivad amiinohapped alkoholidega ja annavad estreid:



Amiinorühma olemasolu amiinohapete molekulis annab neile aluselised omadused. Seetõttu amiinohapped reageerivad hapetega ja moodustavad soolasid:



Nagu sellest nähtub, on amiinohapped kahesuguste omadustega või, nagu teisiti öeldakse, on amfoteersed. Amfoteersed omadused on ka valkudel.

2. **Valkude molekulkaal.** Valkude molekulkaalu määramist teostatakse mitmesuguste meetoditega ja see annab väga suured arvud. Lihtsamate valkude aatomkaaluks on saadud arvusid üle 34 000; piimas sisalduva valgu molekulkaaluks on saadud 75 000 kuni 375 000; mõnede taimedest eraldatud valkude molekulkaaluks on saadud kuni 2 000 000. Kuna valkude täpne molekulkaal on tundmata, siis ei saa anda ka nende valemit.

3. **Valkude mitmekesisus.** Mitmesugustel valkudel on erinev amiinohapete arv nende molekulides. Selle tõttu on ka nende keemilised omadused erinevad.

Ligikaudsete arvutuste järgi võib 20 amiinohappest tekkida üle 2 000 000 000 000 mitmesuguse kombinatsiooni.

Nii suure hulga amiinohapete kombinatsioonide olemasolu seletab ka eri organismidest päritolevate valkude omaduste erinevusi. Samal põhjusel võõras valk, näit. kanamuna valge, mis on viidud teise loomse organismi verre, mõjub seal mürgina. Võõrvalkude mürgine toime ei ilmne nende toiduks tarvitamisel. Seedimisprotsessis (peensooltes) toitainete valgud lagunduvad üksikuteks amiinohapeteks, mis läbivad soolte seinu; organismis amiinohapped ühinevad uuesti, kuid sellises kombinatsioonis, mis on omane antud organismile, ja moodustavad talle vajalikke valke.

4. Valkude keemilised ja füüsilised omadused. a) Valkude lahustuvus. Kolloidlahused. Mõningate valkude lahustamiseks vees on tarvis lisandada veidi keedusoola. Sellised valgud sisalduvad, näiteks, kanamunas, milles võime katselisel teel veenduda.

Ettevaatlikult lüüakse muna koor katki ja valatakse klaasi ainult munavalge ning lisatakse pool klaasi vett. Segamisel on hästi näha, et munavalge üksikud klombid ei lahustu, vaid ujuvad vees. Kui aga lisada vedelikule veidi keedusoola, võib täheldada, et kogu valk lahustub vees ja saadakse ühtlane, veidi sogane vedelik. Täiesti selget lahust ei ole võimalik saada.

Sellised lahused on saanud **kolloidlahuste nimetuse.** Aineid, mis moodustavad kolloidlahuseid, nimetatakse **kolloidideks.**

Kolloidlahustest eraldamiseks nimetatakse harilikke lahuseid, milles aine on üksikute molekulidena, **molekulaarlahusteks** (neid nimetatakse veel «tõelisteks lahusteks»).

Mõnikord võivad kolloidlahused näida täiesti läbipaistvatena, molekulaarlahustest aga on neid kerge eraldada. Selleks on tarvis läbi vedeliku juhtida valguskiir (joon. 22). Molekulaarlahuses kiirt ei ole näha, kolloidlahuses aga on hästi näha hele joon.

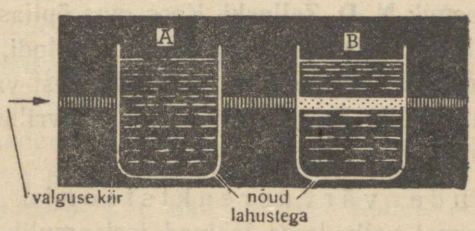
See toimub seepärast, et kolloidosakesed, mis on molekulide kogumikeks, on niivõrd suured, et hajutavad valgust. Siin on tegemist sama nähtusega, mida märkame valguskiire läbimisel tolmuse õhuga toast; kolloidosakesed on lahuses aga niivõrd väikesed, et neid üksikult pole võimalik näha.

Kirjeldatud nähtust tuntakse Tyndall'i nähtuse nime all (nimetus on antud teadlase nime järgi, kes selle avastas).

b) Soolade toime valkudesse. Keedusool väikestes hulkades soodustab valgu lahustumist, tema kontsentreeritud lahustel aga on vastupidine mõju.

Valgu lahusele kontsentreeritud keedusoola lahuse lisandamisel valgu osakesed ühinevad suurematеks osakesteks ja valk hakkab lahusest välja langema. Kui lisada puhast vett, siis lahus muutub jälle heledamaks.

Keedusool põhjustab valgu lahustes pöörduvaid protsesse: tema hulgast sõltuvalt valk kas lahustub või sadestub. Sama mõju avaldab keedusool valkudele ka loomses organismis (protoplasmas).



Joon. 22. Valguskiir molekulaar- ja kolloidlahuses. A — molekulaarlahus (suhkru); kiirt ei ole näha. B — kolloidlahus (valgu); kiir on nähtav.

Keedusoolast täiesti erineva toimega valgusse on raskete metallide (vase, seatina jt.) soolad.

Valgu lahusele lisandatud vasevitrioli lahus põhjustab valgu sadestumist. Vee lisandamisel valk ei lahustu enam, mis viitab valgu pöördumatule muutusele. Sellega seoses on nende metallide soolad protoplasmale mürgiks.

c) Soojendamise mõju valgule. Lahustunud olekusse saab valk jääda ainult temperatuuril kuni 54°. Kõrgemal temperatuuril valk kalgastub ja sadestub sügavate muudatuste tõttu tema molekulis. Sama toimub ka valkudega elavas organismis, seepärast on kõrged temperatuurid surmavad elavale organismile.

d) Valkude hüdrolüüs. Valgud võivad hüdrolüseeruda ja, liites vee, laguneda üksikuteks amiinohapeteks. Selline protsess toimub seedimisel peensooltes eriliste fermentide toimel.

Laboratoorsetes tingimustes võib valkude hüdrolüüsi tekitada nende keetmisega vees happe või leelise juuresolekul, mis toimib katalüsaatorina.

Valkude ja amiinohapete kõige silmapaistvamaks uurijaks on akadeemik **N. D. Zelinski.** Koos oma õpilastega ta töötas välja valkude hüdrolüüsi originaalse meetodi, mis seisab nende soojendamises kõrge rõhu all. Tööde eest valkude uurimise alal anti N. D. Zelinskile ja N. I. Gavrilovile I järgu Stalini preemia.

e) Valkude värvusreaktsioonid. Mõningate reaktiivide toimel valkudesse tekivad iseloomuliku värvusega ained. Näiteks leelise ja vasevitrioli toimel valgu lahusesse tekib punakasviolett värvus (seda reaktsiooni nimetatakse **biureet**-reaktsiooniks).

Kontsentreeritud lämmastikhappe toimel valgu lahusesse tekib valge sade, mis soojendamisel värvub kiiresti kollaseks (ksantoproteiin-reaktsioon). Kui pärast jahtumist lisandada ammoniaagilahust üleküllus, siis muutub sade oranžiks.

Neid reaktsioone kasutatakse valkude avastamiseks.

5. Valkude kasutamine. Lihtsamaks valguks on želatiin, mida saadakse luude, krõmpsluude ja naha jäätmete keetmisel. Kasutatakse teda toiduks (sült) ja tehnilisteks otstarveteks (liim, plastmassid jt.). Palju keerulisema koostisega on valk **kaseiin,** mis sisaldub piimas ja eraldub kohupiimana.

Peale toiduks (kohupiim, juust) tarvitamise kasutatakse kaseiini plastmasside ning kleepivate segude valmistamiseks paberi- ja vineeritööstuses.

Laialdaselt kasutatakse ka valkudest koosnevaid aineid (peamiselt loomse päritoluga), mis ei nõua keerukat keemilist töötlemist, nagu vill, siid, nahk ja sarv. Nende kasutamisviisid on üldtuntud.

6. Valkude süntees. Valkude süntees on väga raske ülesanne seetõttu, et nende molekuli ehitus on väga keerukas, mida võib järeldada munavalge analüüsist. On õnnestunud tõestada, et tema molekul koosneb 228 amiinohappest. Sellest nähtub, miks valkude sünteesi pole seni täiel määral teostatud, kuigi on saadud koostiselt neile lähedasi aineid.

Seni on õnnestunud sünteesida aineid 20 amiinohappe jäägi ühendamise teel.

Kuigi saadud sünteetilised ained ei ole kaugeltki nii keerulise ehitusega nagu looduslikud valgud, on neil samad keemilised omadused, s. t. nad annavad kolloidlahuseid, hüdrolüseeruvad, annavad valke iseloomustavaid värvusreaktsioone jne. Üldiselt on nad nii sarnased valkudega, et kui neid leiduks looduses, siis liigitataks neid kindlasti valkude hulka.

Nii on valkude koostis praegu kaotanud oma salapärasuse, see pole enam mõistatus ja tee nende sünteesiks on avatud, mis on teadusliku mõtte suureks saavutuseks.

Kordamisküsimusi.

1. Mis on valgud? Missugune on nende koostis?
2. Missuguse lõppsaaduse annab valkude hüdrolüüs?
3. Mis on amiinohapped ja mispärast on nad amfoteersete omadustega?
4. Mis toimub valkudega seedimisprotsessis?
5. Tooge valkude näiteid.
6. Millest saadakse kaseiini ja milleks teda kasutatakse?

XX. Lühiülevaade orgaanilise sünteesi edusammudest.

Eespool käsitlesime mitmesuguseid orgaanilise sünteesi juhtumeid, milledel on suur praktiline tähtsus — kautšuki, plastmasside, tehissiidi, lõhkeainete jt. saamist.

1. Plastmasside saamine. Plastmassid on käesoleval ajal laialdaselt kasutamisel nende suurepäraste mehaaniliste omaduste tõttu. Nad asendavad isegi metalli väga mitmesugustes toodetes. Plastmasside saamisest oli juttu juba eespool. Neid saadakse ka veel teisel teel.

Ühel juhul on plastmasside saamise aluseks protsessid, kus esineb **polümeriseerumine** (suure hulga ühesuguste molekulide üheks suureks molekuliks ühinemine). Nagu nägime kautšuki juures, on sellised protsessid võimalikud ainetega, mille molekulides on kahekordsed seosed. Polümeriseerumine toimub nende seoste katkemise ja sellele kohale uue molekuli liitumise tulemusena. Sellise protsessi abil saadakse praegu laialdaselt kasutatav värvusetu läbipaistev plastmass, mis oma sarnasuse tõttu klaasiga nimetatakse purunematuks orgaaniliseks klaasiks. Ta tekib küllastumata akrüülhappe derivaatide polümeriseerumisel.

Teistel juhtudel tekivad plastmassid **kondensatsiooni,** s. t. erinevate molekulide ühinemise teel. Näiteks saadakse väga väärtuslik plastmass **formaliini** reageerimisel **fenooliga;** teda nimetatakse **karboliidiks.**

See plastmass on kõigile tuttav, sest temast valmistatakse telefoniaparaatide keresid, elektrilambipesi, nööpe jne.

Plastmasse kasutatakse mitte ainult väikeste esemete jaoks, vaid metallide asendajatena ka suuremate esemete valmistamiseks (lennukite propellerid, mitmesugused masina-osad jne.). Seoses sellega omandavad nad järjest suuremat tähtsust masinaehituses. Plastmasse saadakse praegu kõige mitme-

kesisematest materjalidest: nafta krakkimise saadustest, sünteetilise kautšuki tootmise kõrvalproduktidest jt.

Nõukogude teadlaste ja insener-keemikute sellesuunaline töö lõi aluse plastmasside tööstuse erakordsele arengule meie riigis.

Ajavahemikul 1927—1937 plastmasside tootmine suurenes 18 korda. Uuel viisaastakul mitte ainult ehitatakse uued plastmasside ja sünteetilise kautšuki tehased, vaid organiseeritakse ka uute plastmassiliikide tootmine.

2. Värvainete saamine. Kuni XIX sajandi teise pooleni kasutati riide värvimiseks eranditult ainult looduslikke aineid, peamiselt taimeriigi päritoluga, mida saadi lehtedest, juurtest, koorest ja puidust. Erandjuhtudel kasutati ka loomse päritoluga aineid. Nii näiteks saadi muistsete rahvaste kallist värvainet — purpurit eriliste limuste karpidest. Ilus ja väga tugev looduslik värv košenill ehk karmiin saadakse ka praegu eri liiki täidest, keda kultiveeritakse kaktuse-istandustes Kesk-Ameerikas (eriti Mehhikos).

Looduslike värvide saamiseks kulub palju aega ja tööd. Taimevärvide saamiseks tuleb soetada ja harida terveid istandusi. Alles hiljuti toodeti väärtuslikku alisariini krapi ehk punavärviku juurtest Lõuna-Prantsusmaal, Taga-Kaukaasias ja mujal. Selle taime kultuuri alla olid võetud määratud maa-alad, mida harisid kümned tuhanded inimesed.

Sama oli lugu ka loodusliku sinise värvi indigoga, mida toodeti lõunamaiste taimede lehtedest. Nende taimede kultiveerimise vajadust käesoleval ajal ei ole, sest avastati mitte ainult looduslike värvainete saamise viisid, vaid saadakse ka selliseid värvaineid, mida looduses ei leidu. Seejuures need sünteetilised värvid oma ereduse ja toonirikkusega ületavad looduslikke värve.

See kõik on võimalik selle tõttu, et suudeti täpselt kindlaks määrata värvainete struktuurvalemid ja leida nende sünteesiks vajalike lähteainete saamise meetodeid.

Värvainete sünteesi hakati teostama alles möödunud sajandi teisel poolel pärast seda, kui vene teadlased-akadeemikud Fritše ja eriti Zinin töötasid välja kivisöetõrvast bensooli ja selle derivaatide — aniliini jt. saamise meetodid. Suurima tähtsusega oli aniliini saamine nitrobensoolist Zinini poolt.

Aniliin on selleks lähteaineks, millest on võimalik siirduda mitmesuguse keerulisuse astmega värvainete valmistamisele. Aniliini kui peamise lähteaine järgi nimetatakse neid värvaineid **aniliinvärvideks.**

See sünteetilise keemia uus ala arenes kiire tempoga. Varsti saadi sünteetiliselt ka sellised väärtuslikud looduslikud värvid nagu alisariin ja indigo. Pärast seda kaotas oma tähtsuse taimede kultiveerimine nende värvide saamiseks. Käesoleval ajal on sünteetilised värvid looduslikud täiesti välja tõrjunud ja rahuldavad nõudmisi igasugustele värvitoonidele.

Sünteetiliste värvide tootmine rahuldab mitte ainult rahuaja nõudeid, vaid ta on seotud tihedalt ka lõhkeainete tootmisega. Mõlemal juhul kasutatakse samu tooraineid, nimelt kivisöetõrvast saadavaid aineid. Nende töötlemise meetodid on mõlemal juhul sarnased.

Sünteetiliste värvide tootmine hakkas meil eriti kiiresti arenema nõukogude võimu ajal. A. 1935 suurenes värvainete tootmine võrreldes 1913. a. peaaegu 6 korda. A. 1939 jõudis meie aniliinvärvide tööstus toodangult kolmandale kohale maailmas ja teisele kohale Euroopas. Uue viisaastaku plaani kohaselt suureneb a. 1950 aniliinvärvide tootmine veelgi.

3. Arstimite süntees. Muistsest ajast kuni XVI sajandi keskpaigani kasutati arstimitena ainult looduslikke aineid, pea-

miselt mitmesuguste rohtude näol. Edaspidi hakati kasutama ka keemilisi preparaate.

Algul kasutati arstimitena anorgaanilisi ühendeid. Orgaanilise keemia arenguga käsikäes ja orgaanilise sünteesi hiilgava edu tulemusena võimaldus valmistada ka orgaanilisi arstimeid ja preparaate, mis asendavad looduslikke arstimeid.

Uut saadavat ühendit proovitakse nüüd kõigepealt looma juures, et selgitada tema mõju organismile, ja positiivsete tulemuste puhul ka inimese organismil, muidugi kõiki ettevaatus-abinõusid kasutades. Sel teel sai arstiteadus suure hulga uusi arstimeid: palavikuvastaseid vahendeid, uinuteid, reumaatiliste valude vähendajaid, desinfitseerivaid jt. Selle juures õnnestus hoolikate uurimiste abil kindlaks määrata ühe või teise vastava aine koostisse kuuluva aatomite rühma radikaali arstivat toimet. Selgus, näiteks, et paljudes palavikku vähendavate rohtude koostises on äädikhappe jääk.

4. Hormoonide ja vitamiinide süntees. Sünteetiline keemia suudab nüüd valmistada ka väga keeruka koostisega aineid, mis tekivad organismis ja millel on eriti suur tähtsus normaalsetes eluprotsessides.

Need ained on **hormoonid** (nimetuse on nad saanud kreeka-keelsest sõnast, mis tähendab «liigutada», «ergutada»). Hormoonid mõjuvad keha organite tööle, reguleerivad ja juhivad nende tegevust, kooskõlastavad mitmesuguseid protsesse organismis ja tagavad normaalset elutegevust.

Hormoonid tekivad erilistes elundites — näärmetes, mis eritavad oma nõret otse verre ja selle tõttu nimetatakse **sisesekretsiooni näärmeteks.** Organismis on suur hulk sisesekretsiooni näärmeid, mis eritavad mitmesuguse toimega hormoone. Nende näärmete normaalse tegevuse häired põhjustavad vastavate hormoonide suurenenud või vähenenud eritumist, tekitades organismis raskeid muudatusi (organismi haigestumisi).

Käesoleval ajal on paljud hormoonid saadud puhtal kujul ja läbi uuritud. Mõningaid neist saadakse sünteetiliselt, mis kergendab nende kasutamist arstimitena.

Alles hiljuti selgus, et organismi normaalseks tegevuseks on peale hormoonide vajalikud veel erilised ained, mis tekivad ainult taimedes. Neid aineid nimetatakse **vitamiinideks** (ladinakeelsest sõnast «*vita*», mis tähendab «elu»).

Vitamiinide puudus põhjustab organismis raskeid häireid. A. 1933 sünteesiti esimene vitamiin. Selle järel saadi sünteetilisel teel veel mõned vitamiinid, milledel on suur tähtsus tervise alalhoius. Nõukogude õpetlaste poolt saavutatud edu vitamiinide uurimise alal on soodustanud eesrindliku vitamiinitööstuse loomist meie maal.

Nii võimaldavad keemia hiilgavad edusammud järjest rohkem ligineda nende protsesside täielikule valgustamisele, mis on seotud looduse keerukama nähtuse — eluga, ning annavad vahendeid haiguste ennetamiseks ja arstimiseks.

II peatükk.

Perioodilisuse seadus.

I. Elementide klassifikatsioon.

Lähtudes lihtainete füüsiliste omaduste erinevusest, liigitati elemente varemalt **metallideks** ja **mittemetallideks.**

Elementide lähemal tundmaõppimisel selgus, et pole võimalik tõmmata teravat piiri metallide ja mittemetallide vahel, kuna leidub elemente, mis avaldavad selgelt nii metallide kui ka miftemetallide omadusi. Näiteks annab element kroom aluselise oksüüdi, aluse ja soola, mis molekuli ehituselt (valemilt) ja omadustelt sarnanevad metalli alumiiniumi vastavate ühenditega.

Alumiiniumi ühendid:

$$Al_2O_3,\ Al(OH)_3,\ Al_2(SO_4)_3$$

Kroomi ühendid:

$$Cr_2O_3,\ Cr(OH)_3,\ Cr_2(SO_4)_3$$

Samal ajal aga annab kroom ka happelise oksüüdi, happe ja selle soolad, mis sarnanevad mittemetalli väävli vastavate ühenditega.

Väävli ühendid:

$$SO_3,\ H_2SO_4,\ K_2SO_4$$

Kroomi ühendid:

$$CrO_3,\ H_2CrO_4,\ K_2CrO_4$$

See näitab, et kroomil on nii metalli kui ka mittemetalli omadusi. Nimetused «metall» ja «mittemetall» on tinglikud ja viitavad ainult sellele, et antud elemendis on ühed või teised omadused ülekaalus. Kroomis näiteks on ülekaalus metallilised omadused, seetõttu arvatakse teda metallide hulka.

Korduvalt püüti ühendada elemente lähtudes nende keemiliste omaduste sarnasusest. Näiteks ühendati kloor, broom ja jood halogeenide rühma jne. Käesolevas õpikus ei käsitleta üksikute õpetlaste poolt esitatud mitmesuguseid elementide klassifikatsiooni katseid.

Möödunud sajandi 70-ndate aastateni ei leitud ühtset põhimõtet, mida oleks saadud kasutada elementide klassifitseerimisel.

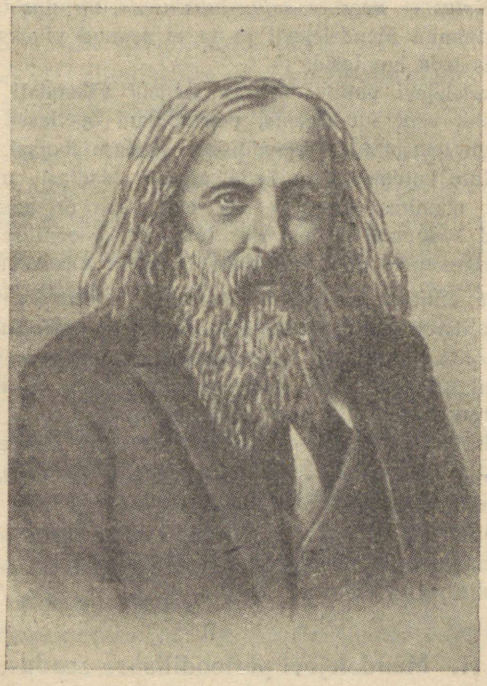
See põhimõte avastati a. 1869 geniaalse vene õpetlase **D. I. Mendelejevi** poolt.

Dmitri Ivanovitš Mendelejev sündis a. 1834 Tobolski gümnaasiumi direktori perekonnas. Lõpetanud gümnaasiumi, astus ta Peterburi Pedagoogilisse Instituuti. Üliõpilasena ilmutas ta suurt andekust ja töökust; juba sel ajal kirjutas ta kaks tööd mineraloogia alal.

Pärast instituudi lõpetamist töötas Mendelejev kaks aastat gümnaasiumi õpetajana Simferoopolis ja pärastpoole Odessas. Seejärel siirdus ta Peterburi, kus hakkas ülikoolis loenguid pidama; samal ajal tegeles ta pingsalt teadusliku tööga ja kaitses edukalt dissertatsiooni. A. 1859 võttis Mendelejev osa ülemaailmsest keemikute kongressist Karlsruhes. A. 1861 pidas ta uuesti loenguid ülikoolis ja teistes kõrgemates õppeasutistes. Siin alustas ta tööd keemiliste elementide klassifitseerimise alal ja pärast kestvat pingsat tööd avastas **perioodilisuse seaduse,** mille avaldas a. 1869.

D. I. Mendelejev oli väga laia silmaringiga geniaalne õpetlane. Teda huvitas mitte üksi keemia, vaid ka rohke arv teisi küsimusi, milledel oli suur teaduslik, majanduslik ja poliitiline tähtsus. Ta töötas palju Venemaa loodusvarade tundmaõppimise alal; teda huvitas väga Põhja-

meretee ja lakkamatult juhtis ta tähelepanu selle erakordsele majanduslikule ja poliitilisele tähtsusele. Tärkav õhuasjandus tõmbas endale õpetlase tähelepanu, sest see andis võimaluse uurida atmosfääri ülemisi kihte, ja kõrges vanuses sooritas Mendelejev üksi lennu õhupallil.



D. I. Mendelejev (1834—1907).

Selline lend oli tol ajal küllaltki ohtlik ja tuleb lugeda väljapaistvaks teoks õpetlase poolt.

Selle lennu eest sai Mendelejev audiplomi Pariisi Õhusõidu Akadeemia poolt.

Mendelejevi teaduslikud tööd on väga mitmekesised. Ülemaailmse kuulsuse tõi talle mitte ainult perioodilisuse seaduse avastamine, vaid ka gaaside uurimine, lahuste uurimine, tema algupärane teos «Keemia

alused». Tuleb eraldi märkida, et paljud Mendelejevi tööd on suunatud nii hästi praktiliste kui ka teoreetiliste küsimuste lahendamisele.

Kogu oma tegevuse kestel pühendas Mendelejev suurt tähelepanu praktilistele küsimustele, sest et ta selgelt tunnetas seose vajalikkust teooria ja praktika vahel ning tuliselt soovis tuua kasu oma kodumaale. *«Teadus ja tööstus — need on minu unistused»*, kirjutas ta. Kuid tsaarivalitsus ei hinnanud Mendelejevit ja ta ei saanud viljakalt töötada neis suundades, mis teda huvitasid.

Isegi Mendelejevi puhtteaduslikke teeneid vähendati tsaarivalitsuse poolt. Eesrindlik vene intelligents, eesrindlikud õpetlased hindasid teda ja pidasid lugu temast kui perioodilisuse seaduse loojast. Talle määrati Faraday-nimeline kuldmedal, millega austati teadlasi suurte avastuste puhul, ta oli maailma suurema osa teaduslike organisatsioonide auliikmeks, kuid kodumaal ei valitud teda reaktsiooniliselt häälestatud teadlaste-tsaariametnike intriigide tõttu Teaduste Akadeemia liikmeks.

Üliõpilaste elujärje parandamiseks ministri juures astutud sammud põhjustasid valitsuse rahulolematuse ja Mendelejev oli sunnitud a. 1890 lahkuma ülikoolist. Ta siirdus tööle Kaalude ja Mõõtude Kotta, mis sel ajal ei omanud laboratooriume ja polnud kohandatud teaduslikuks tööks. Mendelejev arendas ka siin pulbitsevat tegevust, asutas laboratooriumi ja jätkas teaduslikku tööd kuni kõrge vanuseni. Mendelejev suri a. 1907.

Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni teostusid Mendelejevi unistused. Nüüd on meie kodumaal võimas keemiatööstus, kõrgemate õppeasutiste uksed on laialt avatud meie noortele ja on loodud kõik tingimused, mis kindlustavad kõrgema erihariduse saamise kõigile, kes selle poole püüavad.

II. Mendelejevi perioodilisuse seadus.

Oma otsingutel jõudis Mendelejev järelduseni, et elementide omadused peavad olema tihedalt seotud *aatomites sisalduva aine hulgaga, s. t. aatomkaaluga.*

Püüdes leida elementide sõltuvust aatomkaalust, kirjutas ta kaardikestele elementide keemilised sümbolid, nende aatomkaalud ja peale selle veel nende tähtsamad omadused: metalliline või mittemetalliline iseloom, valents jne. Neid kaardikesi asetas ta ühte ritta aatomkaalu tõusu järjekorras.

Tabeli 1 ülemises osas[1] on toodud sellise rea algus. Täielikkuse pärast on temas toodud kõik tänapäeval tuntud elemendid. Töötades selle küsimuse lahendamisel, ei olnud Mendelejevil teada kaugeltki kõik elemendid, kuid neid oli küllaldaselt, et tähele panna nende iseärasust; kogu reas vaheldusid metallid kindla elementide arvu järel mittemetallidega. Teiste sõnadega, elementide omadused kordusid reas kindlate vahemike järel, s. t. *perioodiliselt.*

Toodud tabelil on ülal näidatud elementide positiivne ja negatiivne valents. Vaadeldes teda elementide reas, võib tähele panna, et positiivne valents kasvab algul vasakult paremale, et seejärel järsku langeda nullini, ning nii see kordub perioodiliselt; kuna tol ajal ei tuntud nullvalentsiga elemente (inertseid gaase), siis tegi Mendelejev kindlaks valentsi perioodilise vähenemise kuni üheni.

Mendelejev lahendas hiilgavalt ülesande, mille kallal nägid vaeva silmapaistvad teadlased, ja avastas looduse tähtsaima seaduse. Seda seadust nimetas ta **perioodilisuse seaduseks.** Mendelejev sõnastas selle järgmiselt: «*Niihästi lihtainete omadused kui ka elementidest tekkinud ühendite omadused ja laad on perioodilises sõltuvuses elementide aatomkaalu suurusest*», ehk lühemalt:

Elementide omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomkaalu suurusest.

Elementide omaduste perioodiline muutumine sõltuvuses aatomkaalust avaldub reas tähtsates nähtustes. Siia kuuluvad:

1) hapnikühendite kõrgeima valentsi perioodiline **suurenemine** kuni kindla piirini (positiivne valents);

2) vesinikühendite valentsi perioodiline **vähenemine** (negatiivne valents);

3) metalliliste omaduste perioodiline nõrgenemine;

[1] Tabel 1 on paigutatud õpiku lõppu.

4) mittemetalliliste omaduste perioodiline tugevnemine.

Nende omaduste perioodilist muutumist võib jälgida vaatlemiseks kergesti kättesaadavate elementide varal, alates naatriumist.

Omaduste perioodilise muutumise näited. Aatomkaalu suurenemise järjekorda asetatud elementidel — naatriumist kuni kloorini — tõuseb nende kõrgeim valents hapnikühendites 1-st kuni 7-ni. See selgub nende kõrgeimate oksüüdide valemitest:

Elemendid	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Valents	1	2	3	4	5	6	7
Oksüüdid	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7

On võimalik saada kõikide nende elementide oksüüdid ja hüdroksüüdid ning järele uurida nende omadused.

Põletades õhus või hapnikus tükikest naatriumi ja lahustades reaktsiooni saadust (oksüüd Na_2O jt.) vees, saadakse tugevasti leelisene lahus NaOH.

Põletades õhus magneesiumi linti või pulbrit, saadakse vees vähe lahustuv oksüüd MgO. Selle loksutamisel veega saadakse $Mg(OH)_2$ lahus, millel on nõrgad leelisesed omadused.

Kuumutades õhus alumiiniumi pulbrit, saadakse praktiliselt vees lahustumatu oksüüd Al_2O_3. Alumiiniumhüdroksüüdi on kerge saada alumiiniumi soolast, lisades selle lahusele tilkhaaval leelist.

$$Al_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4$$

Lisades leelist ülekülluses, reageerib alumiiniumhüdroksüüd sellega, tekib uus aine (aluminaat), mis lahustub hästi vees (sademe lahustumine):

$$Al(OH)_3 + KOH = 2H_2O + KAlO_2$$

või H_3AlO_3

kaalium-aluminaat

Reaktsiooni tulemusena tekkinud aine — kaaliumaluminaat ($KAlO_2$) kuulub soolade klassi. Seega, reageerides leelistega, avaldab alumiiniumhüdroksüüd **happelisi** omadusi. Samal ajal reageerib ta kergesti ka hapetega (lahustub neis), andes tavalisi soolasid:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = 3H_2O + AlCl_3$$

alumiiniumkloriid

Selles reaktsioonis avaldab alumiiniumhüdroksüüd **aluselisi** omadusi, sarnaselt naatriumhüdroksüüdiga (NaOH) ja magneesiumhüdroksüüdiga [$Mg(OH)_2$], kuigi palju nõrgemal määral.

Need katsed näitavad piltlikult, et elementide reas Na, Mg, Al on suurema aatomkaaluga elemendil — alumiinumil aluselised omadused tunduvalt nõrgenenud ja et alumiiniumhüdroksüüdil on aluseliste omaduste kõrval ka selgelt avalduvad happelised omadused.

Alumiiniumhüdroksüüd on üheaegselt nõrk alus ja nõrk hape. Ta kuulub samaaegselt keemiliste ühendite kahte klassi ja sõltuvalt reaktsiooni tingimustest, on kord ühtede, kord teiste omadustega; niisuguseid aineid nimetatakse **amfoteerseteks.**

Alumiiniumile aatomkaalu tõusu järjekorras järgnev element — räni avaldab juba peamiselt mittemetallilisi omadusi. Tema oksüüdi hüdraat on tõeline hape — H_2SiO_3, mis alustega reageerides annab soolasid. Ka ränile järgnevate elementide P, S ja Cl oksüüdide hüdraadid on happed:

$$H_2SiO_3;\ H_3PO_4;\ H_2SO_4;\ HClO_4$$

Vaadeldavate elementide rea omaduste muutumist näitab piltlikult järgmine skeem:

Metalliliste omaduste tugevnemine ← → Mittemetalliliste omaduste tugevnemine

Elemendid	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Oksüüdid	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Oksüüdide hüdraadid	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$ või H_3AlO_3	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$

Aluseliste omaduste tugevnemine ← → Happeliste omaduste tugevnemine

Kloorile järgneva elemendi — nullvalentsiga inertse gaasi argooni asetas Mendelejev oma tabelisse hiljem, pärast inertsete gaaside avastamist.

Kaaliumi asetas Mendelejev tabelisse pärast argooni, kuigi selle aatomkaal on veidi väiksem argooni aatomkaalust. Ta tegi seda lähtudes argooni ja kaaliumi keemilistest omadustest, mis nõudsid sellist järjestust nende elementide paigutamisel. Mendelejev tegi siin erandi tema poolt vastuvõetud üldisest reeglist: paigutada elemendid aatomkaalu tõusu järjekorras. Kaaliumi ja argooni (samuti ka joodi ja telluuri) aatomkaalude suuruste ja omaduste mittevastavuse põhjuseid Mendelejev ei teadnud, kuid ta otsustas teha selle erandi, olles veendunud, et see ei vähenda tema poolt avastatud seaduse tähtsust. (Pärast aatomi ehituse kindlakstegemist leidsid need ja teised perioodilisuse seaduse näivad kõrvalekaldumised oma loomuliku seletuse, mis täiel määral kinnitavad perioodilisuse seadust.)

Kaaliumiga algab elementide rida, kus teatud määral korduvad ülalvaadeldud elementide rea omadused.

Kaaliumi juures korduvad **metalli** naatriumi omadused, temale järgnevad kaltsiumi juures korduvad magneesiumi omadused jne. Nende elementide oksüüdide valemid on samasugused, nagu ülalvaadeldud elementide rea oksüüdide omad: K_2O, CaO jne.

Alates kaaliumiga kordub mitte ainult elementide valents, vaid korduvad ka teised omadused. Selles on kerge veenduda, toimetades kaaliumiga ja kaltsiumiga katsed, mis olid kirjeldatud naatriumi ja magneesiumi kohta.

Edasi järgnevad reas metallid, mis on nagu alumiinium amfoteersete omadustega. Näiteks võiks olla kroom. Tema soolaga võib toimetada sama katse nagu alumiiniumi soolaga, mis tõestab kroomhüdroksüüdi aluselisi ja happelisi omadusi.

Reas, alates elemendiga, mille positiivne valents on +5 (negatiivne valents on —3), asetsevad mittemetallid: arseen, seleen, broom, mis tunduval määral kordavad ülalvaadeldud rea mittemetallide — fosfori, väävli ja kloori omadusi.

Kõik need üksikud näited elementide omaduste perioodilisest kordumisest sõltuvuses aatomkaalust annavad näitliku kujutluse perioodilisuse seaduse olemusest.

Mendelejevi seaduse suurim tähtsus seisab selles, et ta avastas aine arenemise protsessi tähtsaima omaduse; ta näitas, et aine hulga **(kvantiteedi)** suurenemine aatomis põhjustab erisuguste elementide tekkimist kõikide nende omaduste **(kvaliteedi)** omapäraga.

Mendelejevi perioodilisuse seaduses ilmneb eriti eredalt ja näitlikult looduse üldine ja põhimine seadus, millele alluvad kõik maailmas toimuvad nähtused: **seadus kvantiteedi ülemine-kust kvaliteediks.**

III peatükk.

Elementide perioodilisuse seadus.

I. Perioodid ja read.

Lähtudes oma avastusest koostas Mendelejev elementide loomuliku klassifikatsiooni tema poolt väljatöötatud tabeli näol. Selle koostamine toimus järgmiselt.

Aatomkaalu suurenemise järjekorras koostatud elementide rea (tabel 1 ülal) jagas ta osadeks, mis algasid metalliliste elementidega. Need osad on **perioodid**; igas järgnevas perioodis korduvad elementide omadused. Vesinik osutub seejuures eraldi seisvaks; temaga ühte ritta asetati edaspidi hiljem avastatud heelium.

Seejärel paigutas Mendelejev elementide perioodid säärselt üksteise alla, et omadustelt (valents jne.) sarnased elemendid satuksid teineteise alla. Sel viisil saadud tabel on toodud tabeli 1 alumises osas (perioodid on näidatud täies ulatuses ühes hiljem avastatud elementidega).

I, II ja III perioodi nimetatakse **väikesteks** perioodideks, IV perioodist alates aga — **suurteks.**

Suurtes perioodides on selgelt märgatav perioodilisus (vaata elementide valents). Seega koosnevad suured perioodid kahest osast. Seoses sellega eraldas Mendelejev suurte

perioodide teise osa ja asetas ta esimese osa alla sääraselt, et nad asetuksid veidi kõrval suurte perioodide esimeste osade elemente ühendavast ristsirgest. Lõppkujul saadi tabel 2[1]. Suurtes perioodides tekkis nüüd kaks rida; seega on tabelis üldse 10 rida.

II. Elementide rühmad.

Tabelis saadud elementide veerud nimetati **rühmadeks.** Esimestes Mendelejevi tabelites oli 8 rühma; ta nummerdas nad järjekorras, mis vastas elementide hapnikühendite kõrgeimale valentsile: I, II, III ... VIII rühm.

Pärast inertsete gaaside avastamist (möödunud sajandi 90-ndail aastail) lisas Mendelejev tabelisse veel üheksanda rühma, mida ta nimetas **nullrühmaks,** vastavalt nende elementide valentsile, mis võrdub nulliga (vaata tabel 2).

Tabeli ühte veergu, s. t. ühte rühma paigutatud elementidel on teatud määrani sarnased omadused; sarnasus ilmneb eelkõige selles, et rühma elementide hapnikühendite kõrgeim (positiivne) valents on ühesugune ja võrdub arvuliselt rühma numbriga. Seetõttu on kõigi sama rühma elementide soolatekitavate oksüüdide valemid sarnased. Nad leiduvad tabelis käesoleva õpiku lõpus. Samuti ühesugune on sama rühma elementide (gaasiliste) vesinikühendite (negatiivne) valents — eeldusel, et nad tekivad. See valents on kergesti arvutatav; nagu öeldud, tuleb selleks kaheksast lahutada arv, mis võrdub rühma numbriga, s. t. elemendi valentsiga tema hapnikühendites (seletus järgneb edaspidi).

Seega on sama rühma elementide oksüüdide ja vesinikühendite valemid sarnased. Nad on näidatud allpool (tähe R

[1] Tabel 2 on paigutatud õpiku lõppu.

all mõistetakse mingi antud rühma elemendi keemilist sümbolit):

Rühma number	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
Positiivne valents	1	2	3	4	5	6	7	8	0
Kõrgeimate oksüüdide valemid	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	
Negatiivne valents . . .	—	—	—	4	3	2	1	—	0
Vesinikühendite valemid				RH_4	RH_3	RH_2	RH	—	—

Kasutades ülaltoodut ja teades, missuguses Mendelejevi tabeli rühmas asetseb mingi element (vaata tabel 2 õpiku lõpus), võib otsekohe kindlaks määrata tema valentsi ja kirjutada tema kõrgeima oksüüdi valemi, temale vastavate ühendite valemid, vesinikühendite valemid (IV—VII rühma elemendid annavad harilikult gaasilisi vesinikühendeid).

Näiteks võib alumiiniumi kohta, lähtudes tema asendist Mendelejevi tabeli III rühmas, kindlaks määrata järgmist:

1. Tema valents hapnikühendites (positiivne) on 3.
2. Tema oksüüd on Al_2O_3.
3. Kuna alumiinium on metall, siis moodustab ta aluseid ja soolasid, milledes ta on kolmevalentne.

Alus: $Al(OH)_3$; soolad: $AlCl_3$; $Al_2(SO_4)_3$.

4. Vesinikuga ta ei ühine.

Lähtudes seleeni asendist Mendelejevi tabeli VI rühmas, võib tema kohta kindlaks teha järgmist:

1. Tema valents hapnikühendites (positiivne) on 6.
2. Tema kõrgeim soolatekitav oksüüd on SeO_3 (analoogiline SO_3).

3. Temale vastab hape H_2SeO_4 (analoogiline väävelhappele — H_2SO_4).

4. Vesinikühendites on ta kahevalentne (8—6=2); tema vesinikühend on H_2Se (analoogiline H_2S).

III. Elementide allrühmad.

Tabeli igas rühmas on elemente, mis asetsevad kas rohkem paremal või vasakul, sõltuvalt sellest, kas nad kuuluvad suurte perioodide esimeste või teiste poolte hulka. Seega eristatakse igas rühmas kaks **allrühma: pea- ja kõrvalrühm.** Kõrvalrühm algab 4-nda reaga (tabel 2).

Ühte allrühma kuuluvad elemendid on omavahel suuremal määral sarnased. Üldreeglina võib tähendada, et vasakpoolsetes allrühmades asetsevad elemendid on enam metalliliste omadustega, võrreldes parempoolsetes allrühmades asetsevatega.

Eriti teravalt võib seda vahet täheldada VII rühma allrühmade juures. Parempoolses allrühmas asetsevad juba käsitletud mittemetallid — halogeenid. Vasakpoolses allrühmas on metallid, mille esindajaks võib olla mangaan.

Mõlemate allrühmade elementide kõrgeim valents hapnikühendites on ühesugune ja nimelt 7. Kõrgeimatel oksüüdidel on sama tüüpi valem: R_2O_7. Näiteks perkloorhappe anhüdriid — Cl_2O_7, permangaanhappe anhüdriid — Mn_2O_7. Anhüdriididele vastavad ühesuguse molekulaarse struktuuriga happed: perkloorhape — $HClO_4$ (tema sool $KClO_4$), permangaanhape — $HMnO_4$ (tema sool $KMnO_4$).

Kõikide nende sarnasuste kõrval aga esinevad ka olulised erinevused: halogeenid on tüüpilised mittemetallid, kuna mangaan ja teised vasakpoolse allrühma elemendid on metallid, kuigi nad avaldavad ka mõningaid mittemetallilisi omadusi.

Metallidena ei anna nad vesinikühendeid, erinevalt parempoolse allrühma elementidest — halogeenidest.

Vastavat metalliliste või mittemetalliliste omaduste ülekaalu võib täheldada, kuigi mitte nii teravalt, ka teiste rühmade parempoolsete ja vasakpoolsete allrühmade puhul.

IV. Elementide omaduste muutumine rühmades.

Rühmades esineb kindel seaduspärane elementide omaduste muutumine: allpool asetsevail elementidel, s. t. *suurema aatomkaaluga elementidel ilmnevad tugevamini metallilised omadused ja nõrgemini mittemetallilised.*

Näiteks IV rühma parempoolses allrühmas asetsevad ülal juba käsitletud elemendid — süsinik ja räni, mis on mittemetallid; allpool aga asetsevad kõigile hästi tuntud metallid — tina ja seatina. Sama täheldatakse ka III, V ja VI rühmas.

VII rühma parempoolses allrühmas on ainult mittemetallid — halogeenid, kuid ka siin esineb suurema aatomkaaluga elementidel mittemetalliliste omaduste selge nõrgenemine. See avaldub vesinikühendite püsivuse nõrgenemises.

Teravalt mittemetalliliste omaduste elementidele (tüüpilistele mittemetallidele) on iseloomustavaks omaduseks anda püsivaid gaasilisi vesinikühendeid. Teravalt metalliliste omadustega elemendid (tüüpilised metallid) ei anna gaasilisi vesinikühendeid. Seetõttu osutab vesinikühendite püsivuse vähenemine elementide mittemetalliliste omaduste nõrgenemisele. Seda võib selgesti täheldada halogeenide juures. Halogeenide rühmas allpool asetsevad broom ja jood (suure aatomkaaluga) annavad vesinikühendeid, mis on tunduvalt väiksema püsivusega kui kloori ja fluori vesinikühendid.

V. Mendelejevi tabeli tähtsus elementide iseloomustavate omaduste määramisel. Tabeli kasutamine.

Nagu öeldud, muutuvad **rühmades** aatomkaalu tõusuga (s. t. suunas ülalt alla) elementide omadused **mittemetalliliste omaduste nõrgenemise** suunas ja **metalliliste omaduste tugevnemise** suunas.

Elementide omaduste muutumine sõltuvalt nende asendist Mendelejevi tabelis on näidatud tabelis 2.

Seos elementide omaduste ja nende asendi vahel tabelis avaldub põhiliselt järgmises:

1. Metallid asetsevad tabelis vasakul ja all; metallilised omadused avalduvad kõige tugevamini elemendil tseesiumil.

2. Mittemetallid asetsevad tabelis, välja arvatud kaheksas ja nullrühm, paremal ja üleval; mittemetallilised omadused avalduvad kõige tugevamini fluoril.

3. Tabeli keskmises osas on elemendid, mis avaldavad oma ühendites samaaegselt metallilisi kui ka mittemetallilisi omadusi.

Elemendi asend Mendelejevi tabelis määrab küllaldase täpsusega elemendi tähtsamad omadused; selles seisabki tabeli sügav mõte.

Nagu eespool öeldud (lk. 120), on võimalik elemendi asendi järgi Mendelejevi tabelis teha järeldusi selle elemendi valentsi kohta. Meie kursuses mittekäsiteldava elemendi — antimoni varal näidatakse, missuguseid teadmisi on võimalik ammutada Mendelejevi tabelist.

Tabelit kasutades võidakse kergesti kindlaks teha:

1. **Elemendi kõrgeim valents hapnikühendites** (positiivne valents). See valents võrdub arvuliselt rühma numbriga. Antimoni (V rühm) valents on +5.

2. **Kõrgeima oksüüdi valem.** Antimonil vastab see valem

V rühma elementide üldvalemile R_2O_5; siit antimoni kõrgeima oksüüdi valem — Sb_2O_5.

3. **Kõrgeima oksüüdi keemilised omadused.** Antimon on metall, kuid asetseb tabelis keskkohale lähemal. Seetõttu on oodata mittemetalliliste omaduste avaldumist ja kõrgeima oksüüdi happelist iseloomu.

Vastava happe valem (tuletatud oksüüdi valemist) on $HSbO_3$ — antimonhape.

Kuna antimon asetseb rühma alumises osas, tuleb oodata mittemetalliliste omaduste nõrgenemist ja metalliliste omaduste tugevnemist, võrreldes kõrgemal asetsevate elementidega (As, P, eriti N). Ja tõesti — antimoni hapnikühendid on tunduvalt suurema püsivusega, võrreldes kõrgemal asetsevate elementide ühenditega, milles ilmnebki mittemetalliliste omaduste nõrgenemine ja metalliliste omaduste tugevnemine.

4. **Elemendi võime ühineda vesinikuga.** See omadus on ainult pearühmade elementidel, alates IV rühmast. Kuna antimon asetseb V rühma pearühmas, siis peab ta andma ühendeid vesinikuga.

5. **Elemendi valents vesinikühendites** (negatiivne valents). See valents võrdub 8 ja rühma numbri vahega. Kuna antimon asetseb V rühmas, siis on tema valents vesinikühendites 8—5=3.

6. **Vesinikühendi valem.** Antimonil vastab selle valem V rühma elementide üldvalemile RH_3; siit antimonvesiniku valem — SbH_3.

7. **Vesinikühendi püsivus.** Kuna antimon asetseb rühma alumises osas, siis on antimonvesiniku püsivus tunduvalt väiksem kui kõrgemal seisvate elementide vesinikühenditel, eriti lämmastikul; ammoniaak on püsiv ühend, kuna antimonvesinik laguneb juba võrdlemisi nõrgal soojendamisel (mittemetalliliste omaduste nõrgenemine madalamal seisvatel elementidel).

VI. Mendelejevi ennustused tol ajal tundmatute elementide olemasolu kohta. Hiljemini avastatud inertsete gaaside koht tabelis.

Nagu eespool öeldud, olid paljud elemendid tol ajal, kui D. I. Mendelejev koostas oma tabeli, veel avastamata. Juhindudes perioodilisuse seadusest, jättis Mendelejev tabelisse tühje lahtreid, mis hiljem täideti avastatud elementidega (kohad numbrite 21, 31 ja 32 all). Nende kohtade täitmine oli geniaalse õpetlase idee õigsuse hiilgavaks kinnituseks.

Kuidas Mendelejev juhindus perioodilisuse seadusest, jättes tabelisse tühje lahtreid tulevikus avastatavaile elementidele, selgub hiljem avastatud elemendi skandiumi varal. Kui tabelisse ei oleks jäetud tema jaoks tühja lahtrit ja sel ajal tuntud elemendid Ti, V, Cr oleksid paigutatud aatomkaalu tõusu järjekorras, siis oleks III, IV ja V rühmas ning 2-ses, 3-ndas ja 4-ndas reas saadud järgmine asetus:

Read	Rühmad		
	III	IV	V
2	B	C	N
3	Al	Si	P
4	Ti	V	Cr

Sel puhul oleks alumiiniumi (oksüüd Al_2O_3) all osutunud temale täiesti mittesarnanev titaan (oksüüd TiO_2), räni all (oksüüd SiO_2) temale täiesti mittesarnanev vanaadium (oksüüd V_2O_5), fosfori (oksüüd P_2O_5) all temale täiesti mittesarnanev kroom (oksüüd CrO_3).

Perioodilisuse seadusest järgneb, et sama rühma elementide ühendite puhul tuleb pidada silmas omaduste ja koostise (valemite) sarnasust. Säärasel elementide asetusel puudub

sarnasus oksüüdide valemites. See paistis täiesti arusaamatuna, kui perioodilisuse seadust lugeda õigeks. Mendelejev ei kahelnud temas ja tegi geniaalse oletuse: *on olemas veel tundmatu element, mis asetseb III rühma 4-ndas reas.*

Tulles sellele järeldusele, nihutas Mendelejev titaani, vanaadiumi ja kroomi paremale ja jättis tundmatule elemendile tühja lahtri:

Read	Rühmad		
	III	IV	V
2	B	C	N
3	Al	Si	P
4	?	Ti	V

Sellisel asetusel ühtuvad titaani ja vanaadiumi valents ja teised omadused põhimiselt IV, vastavalt V rühma teiste elementide omadustega.

Mendelejev jättis mitte ainult vabu lahtreid elementide jaoks, mis tema arvates tuli avastada, vaid — juhindudes perioodilisuse seadusest ja tema poolt koostatud tabelist — ennustas a. 1871 *suure täpsusega mõnede elementide omadusi.*

«On võimalus,» kirjutas ta, «ette aimata veel tundmatute elementide omadusi, eriti siis, kui nad on ümbritsetud tuntud elementidest.»

Ükski sel ajal tuntud elementidest ei võinud aatomkaalu suuruse ja omaduste poolest asetseda tabelis 2 numbritega 21, 31 ja 32 tähistatud kohtadel. Juhindudes perioodilisuse seadusest ja veerus ning reas asetsevate naaberelementide omadustest, kirjeldas Mendelejev kolme elemendi omadusi, mis tema arvates pidid asetsema tema poolt tabelisse jäetud vabades lahtrites elementide kaltsiumi ja tsingi järel.

Mendelejevi ennustused osutusid täiel määral õigeks, kui mõningate aastate pärast avastati tema poolt ennustatud elemendid: gallium (a. 1875), skandium (a. 1879), germaanium (a. 1885).

Mendelejevi poolt ennustatud elementide omadused ühtisid hämmastavalt nende omadustega, mis leiti katseliselt pärast seda, kui need elemendid olid avastatud. Erilist huvi pakub Mendelejevi poolt ennustatud esimese elemendi avastamise lugu a. 1875, millise elemendi jaoks oli jäetud koht III rühma 5-ndas reas (lahter 31). Selle elemendi avastas prantsuse keemik P. Lecoq de Boisbaudran, kes nimetas teda oma kodumaa auks galliumiks (Gallia — Prantsusmaa vana nimetus). Lecoq de Boisbaudran'i poolt määratud galliumi omadused ühtisid hämmastava täpsusega Mendelejevi ennustustega selle elemendi kohta, mida ta esialgselt nimetas ekaalumiiniumiks; ainult erikaalus oli erinevus. Lecoq de Boisbaudran'il võrdus ta 4,7-ga, Mendelejevi arvutuse järgi oli ta 6.

Olles kindel oma perioodilisuse seadusel põhinevate arvutuste õigsuses, teatas Mendelejev otsekohe Pariisi Teaduste Akadeemiale, et gallium on tema poolt ennustatud ekaalumiinium; tema aatomkaal on ligi 68 ja erikaal umbes 6.

Kui Lecoq de Boisbaudran teatas, et ta leidis galliumi erikaaluks 4,7, oli Mendelejev veendunud vea olemasolus ja nõudis määramise kordamist paremini puhastatud ainega.

Lecoq de Boisbaudran kordas määramist puhtama ainega ja veendus, et Mendelejevil oli õigus: galliumi erikaal oli tõesti 5,9.

Tema poolt ennustatud elementide avastamise puhul kirjutas Mendelejev: «Siit selgub juba, et perioodilisuse seadusmitte ainult vastab teatud reaalsusele, vaid võimaldab tungida vähehaaval keemiliste elementide tundmatusse olemusse.»

Pärast Mendelejevi poolt ennustatud elementide avastamist

tunnistati perioodilisuse seadus keemia põhimiseks seaduseks; nüüd tunnistatakse teda kogu loodusteaduse põhimiseks seaduseks.

Suure tähtsusega oli Mendelejevi ideede õigsuse kinnitamisel ka see, et 90-ndail aastail avastatud inertsed gaasid leidsid vastava koha tema tabelis. Mendelejev kirjutas selle kohta: «Ajal, millal määrati kindlaks perioodilisuse seadus (1869—1871), olid täiesti tundmatud ja üsna ettenägematud niisugused keemilises mõttes väheaktiivsed elemendid nagu argooni analoogid (He, Ne, Ar, Kr ja Xe), ja seepärast oli nende asukoht teiste elementide süsteemis üsna tähtsaks vahendiks selle seadusega esiletõstetud mõistete kinnitamiseks. Ja tõesti, otsustades selle järgi, et argooniga sarnased elemendid ei anna ühendeid, tuleb neid perioodilisuse seaduse mõttes asetada nullrühma.»

VII. Mõningate elementide aatomkaalu parandamine Mendelejevi poolt.

Perioodilisuse seadus ja Mendelejevi tabelid võimaldasid temal läbi viia terve rea elementide aatomkaalu parandusi, millel oli suur praktiline ja teaduslik tähtsus.

Tuginedes elementide keemilistele omadustele ja vajadusele asetada neid kindlasse rühma, parandas ta tooriumi, tseeriumi, indiumi ja teiste elementide aatomkaalu.

Peatumata üksikasjaliselt tabeli mitmekesisel tähtsusel, võib öelda, et ta sai keemiateaduse edasise arengu võimsaks relvaks.

Viimasel ajal omandas Mendelejevi tabel veel suurema tähtsuse seoses aatomi ehituse küsimuse lahendamisega.

Selle küsimuse püstitamine ja lahendamine on XX sajandi teaduse suurimaks saavutuseks, mis põhjustas täielikku loobumist senisest ettekujutusest aatomi jagamatuse kohta.

Kordamisküsimusi.

1. Missugusel elementide asetusel ilmneb perioodilisus nende omaduste muutumises?
2. Mis määrab elementide omadusi Mendelejevi seaduse põhjal?
3. Missugune üldine loodusseadus ilmneb Mendelejevi seaduses?
4. Mida nimetatakse perioodiks?
5. Missugused omadused on perioodide esimestel ja viimastel elementidel? Missugune on nende elementide valents?
6. Kuidas muutub elementide positiivne valents perioodides aatomkaalu suurenemisega?
7. Kuidas muutub negatiivne valents?
8. Missuguseid perioode nimetatakse suurteks? väikesteks?
9. Mille poolest erinevad suured perioodid väikestest?
10. Mitu suurt perioodi on ja kuidas asetas Mendelejev nad tabelis?
11. Mida nimetatakse reaks Mendelejevi tabelis?
12. Mida nimetatakse rühmaks, allrühmaks?
13. Missugused ühised omadused on elementidel, mis asetsevad samas rühmas? Milles seisab elementide sarnasus ja erinevus, mis asetsevad samas rühmas, kuid erinevates allrühmades?
14. Kuidas määratakse elemendi valents (positiivne ja negatiivne) Mendelejevi tabeli abil?
15. Kuidas muutuvad elementide metallilised ja mittemetallilised omadused Mendelejevi tabelis siirdumisel vasakult paremale ja ülalt alla?

IV peatükk.

Radioaktiivsus.

Kuni XIX sajandi lõpuni püsis kujutlus aatomist kui aine jagamatust ja muutumatust osakesest. Seda kujutlust peeti absoluutseks tõeks ja isegi ei peetud võimalikuks küsimust aatomi sisemise ehituse kohta.

Otsustava hoobi kujutlusele aatomi muutumatusest andsid silmapaistvad avastused, mis alates XIX sajandi lõpust järgnesid üksteisele.

Algas see prantsuse füüsiku A. Becquerel'i (loe: bekerel) juhusliku avastusega (1896). Ta avastas, et elemendi uraani ühendid kiirgavad erilisi kiiri, mis läbides läbipaistmatut paberit toimivad fotoplaadisse.

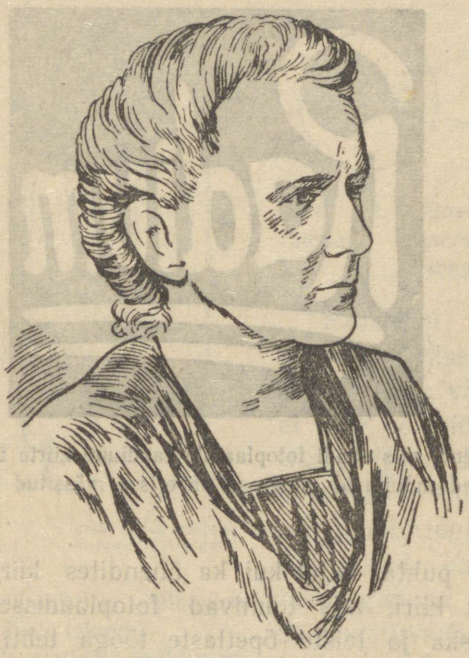
Sel ajal töötas Pariisis Sorbonne'i ülikooli laboratooriumis M. Sklodovska; Becquerel, nähes tema suurt eksperimentaatori annet, tegi temale ettepaneku uurida põhjalikult tema poolt avastatud nähtust.

Maria Curie-Sklodovska (loe: kürii) sündis a. 1867 Varssavis. Tema isa oli matemaatika ja füüsika professoriks kõrgemas õppeasutises. D. I. Mendelejev, kes oli tema isaga tuttav, hindas noore Sklodovska andekust ja ennustas temale suurt tulevikku, kui ta pühendab end keemiale.

Tütarlapsena võttis Maria tuliselt osa revolutsioonilise ringi tööst, mille olid organiseerinud tema isa õpilased. Pärast selle ringi sissekukkumist ja mõningate liikmete areteerimist oli Maria sunnitud Varssavist lahkuma. 24-aastasena saabus ta Pariisi (1891) ja, vaatamata rasketele ainelistele tingimustele, hakkas õppima ülikoolis. A. 1895 abiellus ta füüsik P. Curie'ga, kes sel ajal oli assistendiks.

A. 1898 hakkas ta ühes abikaasaga uurima ainet, mis kiirgas neid erilisi kiiri, mida hiljuti oli avastanud füüsik A. Becquerel.

Pingsa töö tulemusena avastati a. 1898 kaks uut elementi — poloonium ja raadium. Alles pärast P. Curie surma (1906) sai M. Curie-



Maria Curie-Sklodovska (1867—1936).

Sklodovska puhast raadiumi (1910). Ta pühendas kogu oma elu radioaktiivsete elementide uurimisele ja ta on ainuke õpetlane, kes on kaks korda saanud Nobeli preemia (1903 ja 1911).

Koos oma mehega, füüsik P. Curie'ga asus Sklodovska suure innuga tööle. Pärast kaheaastast pingsat, vaevarikast tööd avastas ta uue elemendi, mis uraanist mitu korda intensiivsemalt kiirgas Becquerel'i poolt avastatud kiiri. Sklodovska nimetas selle elemendi oma kodumaa — Poola auks

polooniumiks. Töö jätkamisel avastati teine uus element, mis polooniumist veel intensiivsemalt kiirgas väija kiiri. See element nimetati **raadiumiks** (ladinakeelsest sõnast «*radius*» — kiir).



Joon. 23. Jäljend, mis saadi fotoplaadile raadiumi kiirte toimel. Raadiumi kiired mõjutasid mustasse paberisse mässitud plaati.

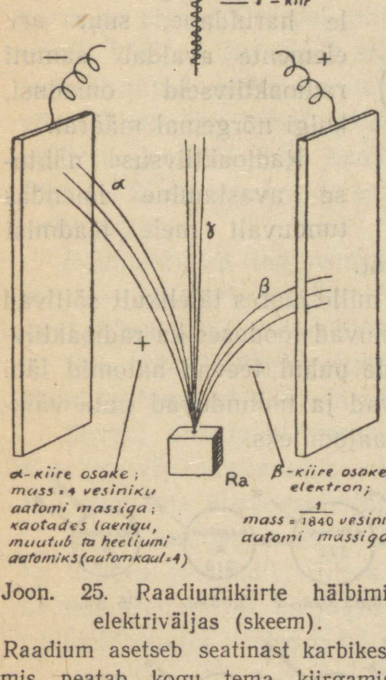
Niihästi puhtal kujul kui ka ühendites kiirgab raadium lakkamatult kiiri, mis toimivad fotoplaadisse (joon. 23). M. Sklodovska ja teiste õpetlaste tööga tehti kindlaks, et raadiumi ümbritsevas ruumis esinevad selles mitteleiduvad elemendid — heelium ja sel ajal veel tundmatu element, mida hiljem nimetati emanatsiooniks, edaspidi aga **radooniks.** Täpsete katsete varal tehti kindlaks, et heelium ja radoon tekivad raadiumist, s. t. tõestati elemendi raadiumi lagunemine kaheks uueks elemendiks (joon. 24).

Pärast neid avastusi tuli tunnistada, et

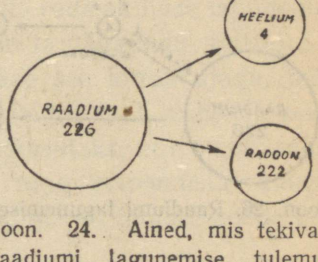
1) aatom pole muutumatu, sest ta on võimeline lagunema ning järelikult on keerulise ehitusega;

2) on võimalik ühtede elementide muundumine teisteks.

Raadiumi kiired avaldavad kindlat toimet elavale organismile, elavatele kudedele; neid kiiri kasutatakse ravi otstarbel (naha- ja teiste haiguste ravimisel).



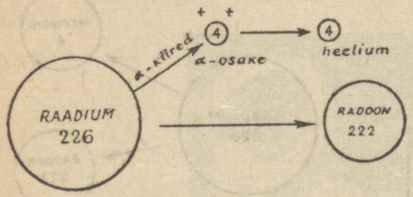
Joon. 25. Raadiumikiirte hälbimine elektriväljas (skeem).
Raadium asetseb seatinast karbikeses, mis peatab kogu tema kiirgamise; kiired tungivad välja karbikese ülemises seinas oleva väikese ava kaudu. Peale nimetatud kiirte eraldub õhku gaasiline aine — element radoon, milleks muutub raadium temaga toimunud muunduste järel.



Joon. 24. Ained, mis tekivad raadiumi lagunemise tulemusena.

Raadiumi nähtamatute kiirte uurimisel elektri- ja magnetilises väljas selgus, et nad pole ühtlase koostisega (joon. 25). Nende koostisse kuuluvad: 1) röntgenikiirtega sarnanevad kiired, mida nimetatakse gamma (γ)-kiirteks; 2) negatiivselt laetud osakeste vool (elektronid), mida nimetatakse beeta (β)-kiirteks; 3) positiivselt laetud osakeste vool, mida nimetatakse alfa (α)-kiirteks. Need osakesed eralduvad aatomitest väga suure kiirusega. Läbides õhku kaotavad α-kiirte osakesed oma laengu ja muutuvad elemendi heeliumi aatomiteks (joon. 26).

Radioaktiivsuse nähtus näitas, et aatomi koostisse kuuluvad positiivselt ja negatiivselt laetud osakesed.

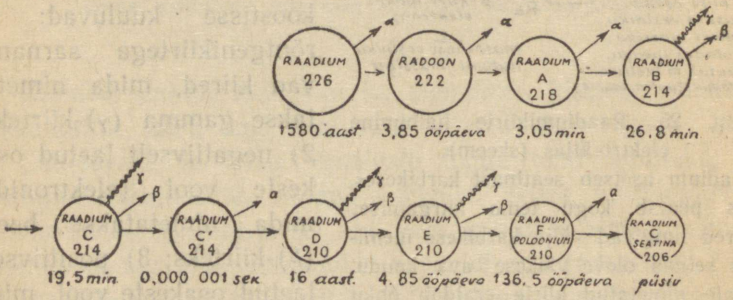


Joon. 26. Raadiumi lagunemise skeem.

Hiljemini selgus, et radioaktiivne lagunemine pole haruldane; suur arv elemente avaldab samuti radioaktiivseid omadusi, kuigi nõrgemal määral.

Radioaktiivsuse nähtuse avastamine laiendas tunduvalt meie teadmisi looduses toimuvatest protsessidest.

Peale keemiliste protsesside, mille juures täielikult säilivad reageerivate ainete aatomid, toimuvad looduses ka radioaktiivsed protsessid; nende protsesside puhul teevad aatomid läbi sügavaid muutusi, nad lagunevad ja muunduvad uute väiksema aatomkaaluga elementide aatomiteks.



Joon. 27. Raadiumi ja tema lagunemisproduktide muundumine.

Elemendi nimetuse all on toodud selle aatomkaal. Kui aatomkaal ei muutu, siis toimub elemendi muundumine negatiivselt laetud β-osakeste (elektronide) aatomist eraldumise tulemusena, sest elektron oma väikese kaaluga (1/1840) ei avalda praktiliselt mingit mõju aatomi kaalule. Positiivselt laetud α-osakese, aatomkaaluga 4, eraldumisel väheneb uue elemendi aatomkaal 4 võrra.

Joonisel 27 on skemaatiliselt kujutatud tänapäeval tõestatud raadiumi radioaktiivne lagunemine ja temast uute ainete tekkimine.

Mitmesuguste elementide aatomite radioaktiivse lagunemise kiirus on erinev. Ühtedel juhtudel on ta väga suur, teistel äärmiselt väike. Tavaliselt määratakse see kiirus ajaga, mille jooksul antud elemendi aatomite esialgne hulk väheneb poole võrra. Seda aega nimetatakse **poolestusajaks,** mis on iga radioaktiivse elemendi jaoks konstantne ning iseloomustav suurus. Joonisel 27 on elementide aatomkaalude all toodud nende poolestusaeg.

Radioaktiivse lagunemise lõpp-produktiks on püsiv element — seatina. Raadium ise on raskema elemendi uraani (aatomkaal 238) radioaktiivse lagunemise produktiks.

Rea radioaktiivseid muundusi annavad ka elemendid toorium (aatomkaal 232) ja aktiinium (aatomkaal 227).

Seega, vastupidi varematele arvamustele aatomist kui absoluutselt muutumatust osakesest, peame tänapäeval aatomit vaatlema üheaegselt **jagatavana** ja **jagamatuna.**

Aatom on jagamatu keemilistest reaktsioonidest osavõtva ja nendes täielikult säiliva aine väiksema osakesena, kuid samaaegselt on ta ka jagatav, sest liitosakesena laguneb ta radioaktiivsetel protsessidel.

Kordamisküsimusi.

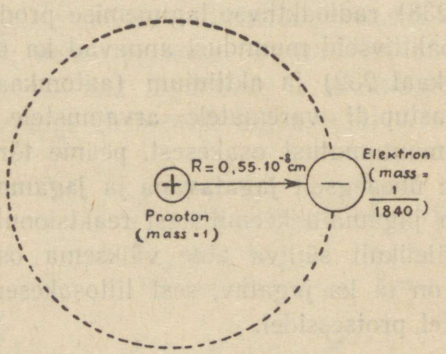
1. Milles seisab radioaktiivsuse nähtus? Mispärast on selline nimetus antud?
2. Missuguseid kiiri kiirtab raadium? Mida kujutavad nad endast?
3. Missugusteks aineteks laguneb raadium?
4. Kuidas muutis radioaktiivsuse avastamine meie kujutlust aatomist?

V peatükk.

Aatomi ehitus.

I. Aatomi kooste-osad.

Rea teadlaste tööde tõttu [inglise füüsik Rutherford (loe: resefood), taani füüsik Bohr (loe: boor) jt.] on tänapäeva tea-



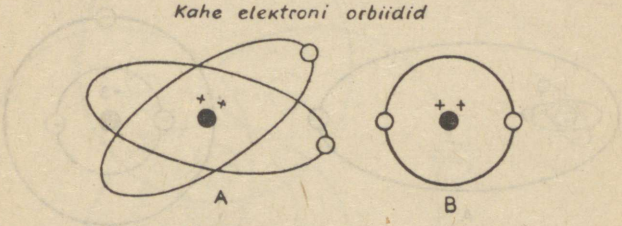
Joon. 28. Vesiniku aatomi ehituse skeem.

duse kasutada kaunis rikas katseline materjal aatomi sisemise ehituse kohta. Suur teene selles on ka nõukogude teadlastel. Tänapäeva kujutluste järgi meenutab aatom oma ehituselt päikesesüsteemi (joon. 28).

Aatomi keskmes asetseb võrreldes aatomi endaga üsna pisike positiivselt laetud **tuum**, kuhu on koondatud peaaegu kogu aatomi mass. Tuuma ümber kaugustel, mis on mitu korda

suuremad tuuma läbimõõdust, ringlevad negatiivselt laetud osakesed — **elektronid,** nagu planeedid ringlevad Päikese ümber (siit nimetus — aatomi planetaarne mudel).

Leiti viise tuumade positiivse laengu suuruse määramiseks ja selgus, et vähim laeng 1 (+1) oli lihtsaima elemendi — vesiniku aatomi tuumal (joon. 28); need tuumad koosnevad osakestest, mida nimetatakse **prootoniteks** (kreekakeelsest sõnast «*protos*», mis tähendab «esimene»).



Joon. 29. Heeliumi aatomi ehituse skeem.

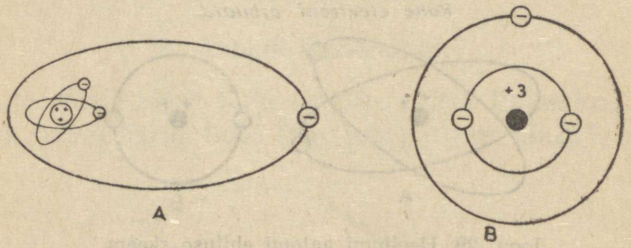
Tuuma laeng on +2. Tuuma ümber ringleb kaks elektroni. A — aatomi ehituse kujutis ühes elektronide orbiitide näitamisega; B — aatomi ehituse lihtsustatud kujutis. Mõlemad elektronid näidatakse ühisel ringjoonel, mis kujutab energeetilist taset (elektronkihti).

Prootoni mass on 1. Vesiniku aatomi tuum koosneb ühest prootonist, raskemate elementide aatomite tuumad sisaldavad suurema arvu prootoneid ja veel erilisi laenguta osakesi — **neutroneid** massiga samuti 1.

Tuuma ümber ringlev **elektron** on negatiivselt laetud osake, mille laeng võrdub suuruselt prootoni laenguga, kuid on vastupidise märgiga (—1). Elektroni mass võrdub 1/1840 vesiniku aatomi massiga.

Aatomis tuuma ümber ringlevate elektronide arv võrdub täpselt tuuma positiivse laenguühikute arvuga (joon. 29—32); seetõttu on aatomid vabas olekus elektriliselt neutraalsed kehad.

Heeliumi aatomite tuuma laeng on 2 (joon. 29); hästi uuritud elementidest on suurima laenguga uraani aatomid; uraani tuuma laeng võrdub 92-ga. Viimasel ajal avastati elemente, mis Mendelejevi tabelis tuleb paigutada uraani järele; need nn. transuraanid on: neptuunium (tuuma laeng = 93), plutoonium (tuuma laeng = 94), ameriitsium (tuuma laeng = = 95) ja küürium (tuuma laeng = 96). Keemiliste omaduste poolest sarnanevad need elemendid uraaniga.



Joon. 30. Liitiumi aatomi ehituse skeem.

Tuuma laeng on +3. Tuuma ümber ringleb 3 elektroni. A — aatomi ehituse skeem ühes elektronide orbiitide kujutisega; B — aatomi ehituse lihtsustatud skeem energeetiliste tasemete (elektronkihtide) kujutisega. Esimesed kaks elektroni asetsevad esimesel elektronkihil; kolmas elektron asetseb teisel elektronkihil.

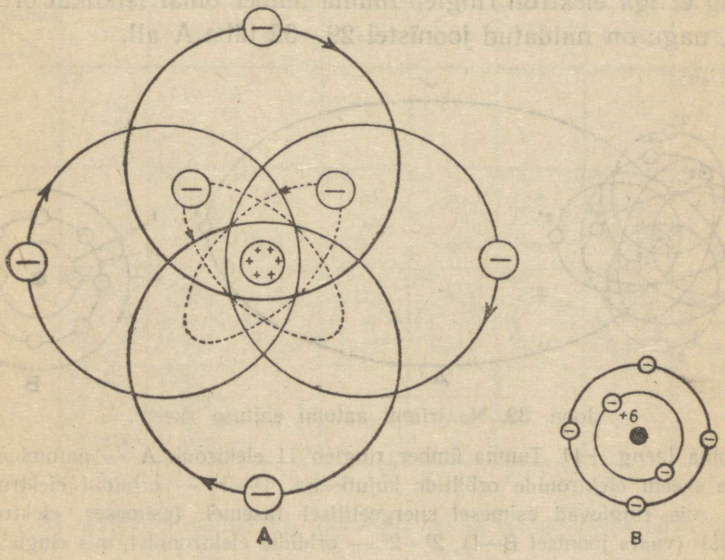
Elektronid ringlevad tuuma ümber igaüks omal orbiidil, nagu on näidatud heeliumi aatomi kohta joonisel 29, liitiumi aatomi kohta joonisel 30, süsiniku aatomi kohta joonisel 31, naatriumi aatomi kohta joonisel 32.

Tuumale lähemat kahte elektroni (joon. 30—32), mis ringlevad kumbki omal orbiidil, iseloomustab ühesugune energiavaru. Selle tähistamiseks öeldakse, et elektronid asetsevad ühesugusel *energeetilisel tasemel* (käesoleval juhul esimesel).

Esimestest kahest elektronist kaugemal asetsevaid elektrone (arvult kuni 8) iseloomustab juba suurem energiavaru;

need elektronid *asetsevad teisel energeetilisel tasemel.* Liitiumi aatomis ringleb sellel tasemel ainult üks elektron (joon. 30); süsiniku aatomis — 4 elektroni (joon. 31).

Edasi järgneb *kolmas* energeetiline tase. Naatriumi aatomis (joon. 32) ringleb sellel tasemel ainult üks elektron.

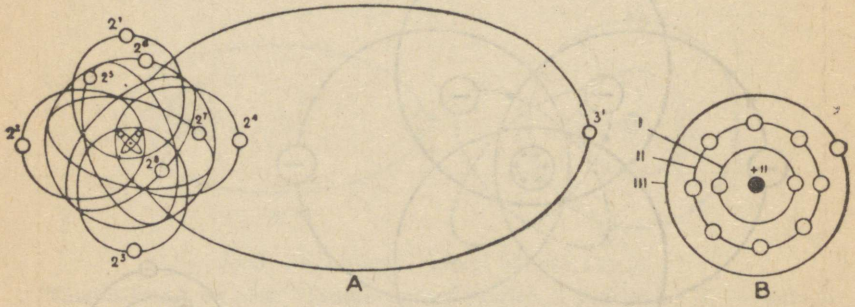


Joon. 31. Süsiniku aatomi ehituse skeem.

Tuuma laeng on +6. Tuuma ümber ringleb 6 elektroni. A — kujutis elektronide orbiitidega; B — lihtsustatud kujutis energeetiliste tasemetega (elektronkihtidega). Elektronid asetsevad kahes elektronkihis: esimeses kihis on 2 elektroni, teises 4 elektroni.

Energeetilisi tasemeid nimetatakse veel **elektronkihtideks.** Aatomi ehituse kujutamisel ainult energeetiliste tasemete (elektronkihtide) varal kujutatakse neid kontsentriliste ringjoontena; nendel ringjoontel näidatakse antud energeetilisel tasemel olevad elektronid. Niisugused aatomite kujutised on

lihtsad (joon. 29, 30, 31, 32 tähe B all); nad on väga kohased aatomite ehituse ja siit tulenevate aatomite omaduste omavaheliseks võrdlemiseks. Tuleb ainult meeles pidada, et antud kujutamisviisi puhul ringjooned pole elektronide orbiidid, vaid energeetiliste tasemete (elektronkihtide) leppelised kujutised, ning et iga elektron ringleb tuuma ümber omal isiklikul orbiidil, nagu on näidatud joonistel 29—32 tähe A all.



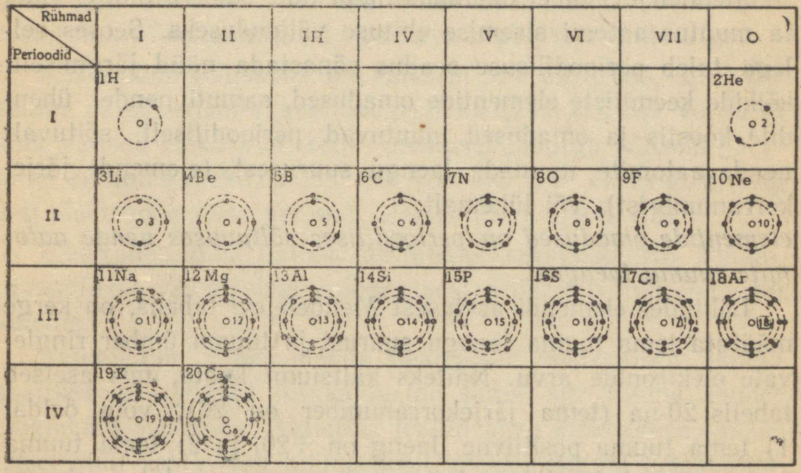
Joon. 32. Naatriumi aatomi ehituse skeem.

Tuuma laeng +11. Tuuma ümber ringleb 11 elektroni. A — aatomi ehituse skeem elektronide orbiitide kujutisega. 1^1—1^2 — orbiidid elektronidel, mis ringlevad esimesel energeetilisel tasemel (esimeses elektronkihis) (vaata joonisel B—I), 2^1—2^8 — orbiidid elektronidel, mis ringlevad teisel energeetilisel tasemel (vaata joonisel B—II), 3^1 — orbiit elektronil, mis ringleb kolmandal energeetilisel tasemel (vaata joonisel B—III). B — aatomi ehituse skeem energeetiliste tasemete (elektronkihtide) kujutisega; I — esimene energeetiline tase (elektronkiht) kahe elektroniga; II — teine energeetiline tase (elektronkiht) kaheksa elektroniga; III — kolmas energeetiline tase (elektronkiht) ühe elektroniga.

II. Aatomi ehitus ja perioodilisuse seadus.

Kõiki elemente on võimalik asetada ritta aatomi tuuma laengu tõusu järjekorras, alates vesinikuga (mille tuuma laeng on 1) ja lõpetades uraaniga (mille tuuma laeng on 92).

Selles reas (joon. 33) on iga elemendi tuuma laeng ühe ühiku võrra eelneva elemendi tuuma laengust suurem; elementide reastus ühtib täpselt nende asetusega Mendelejevi tabelis. Seega võrdub elemendi järjekorranumber, mis on näidatud



Joon. 33. Aatomite ehitus, mis asetsevad tuuma laengu tõusu järjekorras. Ülemised arvud — elemendi järjekorranumber. Sisemised arvud — tuuma positiivne laeng.

Mendelejevi tabelis elemendi sümboli kohal, arvuliselt tuuma positiivse laengu suurusega ja järelikult ka tuuma ümber ringlevate elektronide arvuga, millest sõltuvad elemendi omadused.

Seega on olemas arvuline võrdsus kolme suuruse vahel: elemendi järjekorranumbri, elemendi tuuma positiivsete laengute arvu ja tuuma ümber ringlevate elektronide arvu vahel.

Elemendi järjekorranumber võrdub arvuliselt elemendi tuuma positiivsete laengute arvuga ja tuuma ümber ringlevate elektronide arvuga.

Seejuures esineb aatomi ehituses välise elektronkihi struktuuri ja selles olevate elektronide arvu perioodiline kordumine.

Mendelejevi tabel omandas nüüd uue, sügava mõtte, kuna ta muutus aatomi sisemise ehituse väljenduseks. Seoses sellega tuleb perioodilisuse seadus sõnastada nüüd järgmiselt: kõikide keemiliste elementide omadused, samuti nende ühendite koostis ja omadused muutuvad perioodiliselt, sõltuvalt nende aatomite tuumade laengu suurusest (elemendi järjekorranumbrist) või lühemalt:

elementide omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomite tuuma laengust.

Lähtudes elemendi asetusest Mendelejevi tabelis, on kerge määrata tema tuuma laengu suurust ja tuuma ümber ringlevate elektronide arvu. Näiteks kaltsiumi kohta, mis asetseb tabelis 20-na (tema järjekorranumber on 20), võib öelda: 1) tema tuuma positiivne laeng on +20, ja 2) tema tuuma ümber ringleb 20 elektroni (vaata tema aatomi ehituse skeemi joonisel 33).

III. Elementide omaduste sõltuvus aatomite ehitusest.

1. **Valentsi olemus.** Tuuma ümber ringlevate elektronide arv ja nende asetus määravad elemendi keemilisi omadusi.

Aatomitevaheliste valentsseoste tekkimisest võtavad osa eelkõige välises, s. t. tuumast kõige kaugemal olevas elektronkihis (vahel ka sügavamas kihis) asetsevad elektronid. Elementide valents on nende aatomite võime elektrone kaotada ja juurde võtta.

Elektronide kaotamine ja juurdevõtmine sõltub elektronkihtide struktuuri tugevusest. Inertsed gaasid (nullrühm Men-

delejevi tabelis) on väga tugeva elektronide struktuuriga ja ei muutu keemilise reaktsiooni tingimustes; seetõttu ei tekita need elemendid keemilisi ühendeid. Inertsete gaaside He, Ne ja Ar aatomite struktuur on kujutatud joonisel 33.

Nende elementide püsivus seletub tuumast kõige kaugemal ehk, nagu öeldakse tavaliselt, välise elektronkihi 8-st elektronist (ainult heeliumil 2-st) koosneva stabiilse struktuuriga.

Kui aatomi väliskihis on väiksem arv elektrone, siis võib selline aatom enam-vähem kergesti kaotada kas osa või isegi kõik välised elektronid; selle tulemusel muutub väliseks järgmine sisemine elektronkiht, mis koosneb 8-st elektronist (või 2-st elektronist teise perioodi elementidel) (joon. 33).

Elektrone, mida aatom keemilistel reaktsioonidel kaotab, nimetatakse **valentselektronideks,** sest nendest sõltub elemendi valents.

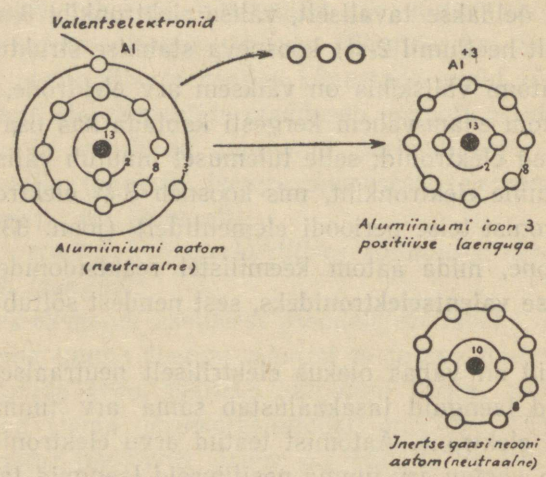
Aatomid on vabas olekus elektriliselt neutraalsed; tuuma positiivseid laenguid tasakaalustab sama arv tuuma ümber ringlevaid elektrone. Aatomist teatud arvu elektronide lahkumisel jääb vastav arv tuuma positiivseid laenguid tasakaalustamata (joon. 34) ja avaldab oma mõju ümbritsevale ruumile.

Elektronide lahkumisel läheb seega elektriliselt neutraalne aatom üle positiivselt laetud olekusse — ja selles seisabki positiivse valentsi (valents hapnikühendites) avaldumine elementides.

Elektriliselt laetud aatomeid nimetatakse, nagu juba öeldud, **ioonideks.** Sõltuvalt reaktsiooni tingimustest toimub valentselektronide äraandmine kas täielikult või osade kaupa, mille tulemusel tekivad ioonid vastava arvu positiivsete laengutega. Sellega on seletatav paljude elementide muutlik positiivne valents.

Aatomi üleminek stabiilsesse olekusse ei toimu üksi elektronide kaotamise, vaid ka elektronide juurdevõtmise teel. hul-

gas, mis on tarvilik stabiilse (8-elektronse) kihi moodustamiseks. Elektronide juurdevõtmise tulemusel ringleb nüüd tuuma ümber tavalisest suurem arv elektrone; nende arv ületab nüüd tuuma positiivsete laengute arvu, ja selline aatom muutub negatiivselt laetud iooniks; tema negatiivse laengu suurus võr-



Joon. 34. Valentselektronide kaotamine alumiiniumi aatomis.

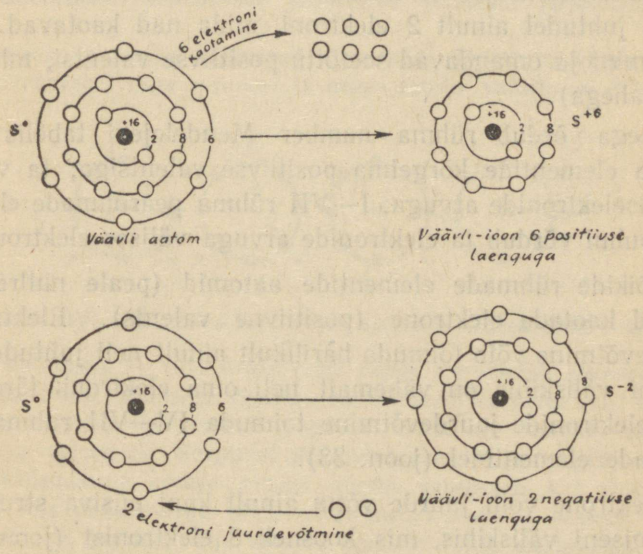
Elektronide kaotamise tulemusena tekib positiivselt laetud ioon. Võrdluseks on alumiiniumi iooni all kujutatud inertse gaasi neooni aatom. Mõlemal on ühesugune elektronide arv ja paigutus, kuid alumiiniumi iooni tuuma laeng ei võrdu arvuliselt järelejäänud elektronide laengute summaga, seetõttu on alumiiniumi ioon laetud (+3), kuna neooni aatom on elektriliselt neutraalne.

dub juurdevõetud elektronide arvuga. Selles seisabki elementide negatiivse valentsi (valents vesinikühendites) avaldumise põhjus.

Joonisel 35 on kujutatud protsesside skeemid, mille tulemusel väävli aatom muutub positiivselt laetud iooniks ja negatiivselt laetud iooniks.

Elektronide kaotamine aatomi poolt muudab teda positiivselt laetud iooniks (positiivse valentsi avaldamine).

Elektronide juurdevõtmine aatomi poolt muudab teda negatiivselt laetud iooniks (negatiivse valentsi avaldamine).



Joon. 35. Väävli (VI rühma element) üleminek iooniks.

Üleval — kuue elektroni äraandmine väävli aatomi poolt ja positiivselt laetud iooni (S^{+6}) tekkimine. All — kahe elektroni juurdevõtmine väävli aatomi poolt ja negatiivselt laetud iooni (S^{-2}) tekkimine.

2. Kvantitatiivne seaduspärasus valentsi avaldumistes. Võrreldes eri rühmadest päritolevate aatomite struktuuri (joon. 33) väliskihi elektronide arvu (valentselektroni) suhtes, võib tähele panna, et

valentselektronide arv vastab rühma numbrile Mendelejevi tabelis.

Pearühmadesse kuuluvate elementide aatomite valentselektronid asetsevad, nagu on näha joonisel 33, väliskihis; kõrvalrühmadesse ja VIII rühma kuuluvate elementide aatomite valentselektronid on osaliselt sügavamas kihis, mida siin lähemalt ei käsitleta (nende elementide aatomite väliskihis on enamikul juhtudel ainult 2 elektroni, mida nad kaotavad kõige kergemini ja omandavad seetõttu positiivse valentsi, mis võrdub kahega).

Seega võrdub rühma number Mendelejevi tabelis selle rühma elementide kõrgeima positiivse valentsiga; ta võrdub valentselektronide arvuga; I—VII rühma pearühmade elementide puhul võrdub ta elektronide arvuga välises elektronkihis.

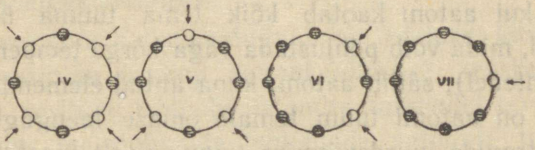
Kõikide rühmade elementide aatomid (peale nullrühma) võivad kaotada elektrone (positiivne valents). Elektronide juurdevõtmine võib toimuda hàrilikult ainult neil juhtudel, kui aatomi väliskihis on vähemalt neli oma elektroni; järelikult võib elektronide juurdevõtmine toimuda IV—VII rühma pearühmade elementidel (joon. 33).

Elektrone võib juurde võtta ainult kuni püsiva struktuuri tekkimiseni väliskihis, mis koosneb 8 elektronist (joon. 36). Seetõttu võrdub juurdevõetavate elektronide arv arvu 8 ja välises elektronkihis olevate elektronide arvu (mis avaldab kõrgeima positiivse valentsi või rühma numbri) vahega.

Elektrone juurde võtta võivad ka vesiniku aatomid. Seetõttu on vesinik suuteline ühinema ka kõige aktiivsemate metallidega, moodustades hüdriide. Näiteks naatriumhüdriid NaH, kaltsiumhüdriid CaH_2. Nendes ühendites on vesinik negatiivse valentsiga, mis võrdub —1-ga (sarnaselt halogeenidega), seetõttu paigutatakse teda ka vahel Mendelejevi tabeli VII rühma. Metallhüdriidide moodustamisel võtab vesiniku aatom ühe elektroni juurde ja muutub negatiivselt laetud iooniks (H^-). Sellel ioonil on sarnaselt heeliumi aatomiga (joon. 29) stabiilne elektronide süsteem. Vesinik ühineb metallidega kõrgel temperatuuril. Need ühendid on mittepüsivad, nad lagunevad vee ja õhu toimel.

3. **Haruldaste muldelementide erisus.** Keemilistel reaktsioonidel toimuvad muutused ainult välistes elektronkihtides. Sügavamates kihtides asetsevad elektronid ei võta keemilistest protsessidest osa; seoses sellega mõjuvad nad vähe elementide keemilistele omadustele. Sellega on seletatav suur sarnasus 14 elemendi omadustes, mis asetsevad lantaani järel aatomkaalu suurenemise järjekorras (lantaani järjekorranumber on 57).

Lantaan ja temale järgnevad elemendid (järjekorranumbriga kuni 71) on omavahel väga sarnased ja nende suurim valents on +3.



Joon. 36. IV—VII rühma elementide aatomite välised elektronkihid.

Viirutatud ringid — valentselektronid; nende arv võrdub elemendi kõrgeima positiivse valentsiga. Noolega on näidatud juurdevõetavad elektronid, mis on kujutatud heledate ringidena; nende arv võrdub elemendi negatiivse valentsiga. Kõrgemat positiivset valentsi ja negatiivset valentsi väljendavate arvude summa võrdub kaheksaga, s. t. elektronide arvuga, mis moodustavad välisel elektronkihil stabiilse süsteemi (s. t. inertsete gaaside, välja arvatud heelium, välise elektronkihi).

Seoses sellega asetatakse nad ühes lantaaniga ühte lahtrisse III rühmas. Nende elementide üldnimetuseks on **haruldased muldelemendid** (neid leidub väga harva) ehk **lantaniidid.** Elementide tabelist nad eraldatakse ja paigutatakse eraldi alla.

Seoses tuuma laengu suurenemisega on igal järgneval lantaniidi aatomil üks elektron rohkem kui eelmisel, kuid need elektronid asetsevad **sisemistes** elektronkihtides. Igaühel neist on aatomi välises elektronkihis 2 elektroni. Astudes ühendustesse, kaotavad need aatomid peale väliskihi kahe elektroni veel ühe eelviimasest elektronkihist; seepärast on nende elementide valents ühesugune ja võrdub +3-ga.

IV. Aatomid keemilistes protsessides. Aatomi tuuma ehitus. Isotoobid.

Ioonide tekkimine aatomitest ja, vastupidi, ioonide üleminek neutraalseteks aatomiteks toimub keemilise reaktsiooni tingimustes ja ei puuduta aatomi tuuma. Seetõttu ei häiri need protsessid meie kujutlust aatomist elemendi väikseima osakesena, mis säilib muutumatuna keemilistel muundustel.

Isegi kui aatom kaotab kõik tema tuuma ümbritsevad elektronid, mida võib põhjustada väga kõrge temperatuur (mis esineb tähtedel), säilib aatom, kuna antud elemendi omaduste kandjaks on aatomi tuum temale omase laenguga. Vastava arvu elektronide juurdevõtmine tuuma poolt taastab täielikult kõik antud elemendi neutraalse aatomi erisused.

Aatomi tuuma ehitust käsitletakse lähemalt ülikoolis. Siin selgitame seda ainult lühidalt. Vastavalt oletusele, mida esimesena avaldas nõukogude füüsik D. D. Ivanenko ja mida hiljem kinnitasid teised õpetlased, kuuluvad tuuma koostisse järgmised osakesed: **prootonid,** massiga 1 ja laenguga +1, ning **neutronid,** niisama suure massiga, kuid elektriliselt neutraalsed.

Kõikide nende osakeste arv tuumas määrab tuuma massi ja laengu.

Vesiniku aatomi tuum koosneb ühest prootonist, seepärast on tema mass 1 ja laeng +1. Kõikide teiste elementide aatomi tuumad koosnevad mitmest prootonist ja mitmest neutronist. Neutronid on elektriliselt neutraalsed osakesed, seetõttu ei avalda nad mingit mõju tuuma laengule, küll aga selle massile.

Tuumades ühe ja sama prootonite arvuga võib olla erinev arv neutroneid; sel puhul on aatomite tuumadel ühesugune laeng, kuid erinev mass.

Nagu öeldud, määrab tuuma laeng aatomite keemilised omadused; tuuma laengust sõltub tema ümber ringlevate elektronide arv ja järelikult aatomite kuuluvus teatud elemendile. Aatomid erineva neutronite sisaldusega tuumas, kuid ühesuguse prootonite arvuga (s. t. ühesuguse laenguga, kuid erineva massiga — eri aatomkaaluga) kuuluvad ühele-samale elemendile ja peavad Mendelejevi tabelis asetsema ühel-samal kohal; sellest on tulnud nende nimetus isotoobid (mis tähendab «samakohaline»).

Peale vesiniku aatomkaaluga 1 on, näiteks, kindlaks tehtud veel vesiniku isotoop aatomkaaluga 2 (raske vesinik). Mõlematel vesiniku isotoobi aatomite tuumadel on üks prooton, seetõttu on mõlemate isotoopide aatomite tuumalaeng + 1 ja järjekorranumber 1, s. t. Mendelejevi tabelis peavad nad mõlemad asetsema ühel-samal kohal, kuid raske vesiniku isotoobi aatomi tuumas on peale selle veel üks neutron, seega kaks osakest — üks prooton ja üks neutron, seetõttu on tema aatomkaal 2. Vesiniku raske isotoop nimetati **deuteeriumiks** (kreekakeelse sõna järgi, mis tähendab «teine»), vesiniku kerge isotoop nimetati **prootiumiks** (mis tähendab kreeka keeles «esimene»).

Vesiniku raske isotoop sisaldub vähesel määral tavalisel viisil saadavas vesinikus, seepärast saadakse vesiniku aatomkaalu määramisel murdarv (1,008). (Kunstlikult on saadud veel vesiniku kolmas isotoop — triitium, aatomkaaluga 3).

Tänapäeval on kindlaks tehtud isotoopide olemasolu enamikul elementidel. Suurem osa lihtaineid on vastava elemendi isotoopide segu. Elemendi aatomkaal on keskmine suurus, mis sõltub erineva aatomkaaluga isotoopide sisaldusest lihtaines. Sellega on seletatav, mispärast Mendelejevil tuli mõningail juhtudel rikkuda elementide järjestust tabelisse paigutamisel ja asetada (näiteks argoon ja kaalium, telluur ja

jood) neid mitte aatomkaalu tõusu järjekorras. Nendel elementidel ei vasta aatomkaalu suurenemine tuumalaengu suurenemisele tunduva hulga raskema isotoobi (argoonil, telluuril) sisalduse tõttu.

V. Elementide muundumine.

Aatomi tuuma koostise keerukusega on täiesti seletatavad radioaktiivsed protsessid ja viimasel ajal toimetatud katsed ühe elemendi kunstlikuks muundamiseks teiseks elemendiks. Need elementide muundused teostuvad kiiresti lendavate α-osakeste (ka prootonite, neutronite) voolu toimel elementidesse. Nende osakeste toimel muutub võetud elemendi tuuma koostis ja saadakse teine element. Nõukogude füüsikud ja keemikud uurivad juba ammu tuuma muundusi ja on andnud väärtusliku panuse aatomi tuuma ehituse uurimise alal. Kuna need nähtused ei kuulu enam keemia valdkonda, siis ei peatu me nendel lähemalt, mainime ainult, et radioaktiivsetel muundustel eralduvad võrratult suuremad hulgad energiat (aatomisisene energia) kui ühelgi teisel keemilisel muundusel. Aatomi lagunemise nähtustel põhineb näiteks ka aatomipommi toime.

Aatomite lagunemise nähtuste avastamine on tänapäeva teaduse suurim saavutus, mis peab olema suunatud inimkonna hüvanguks; aatomite lagunemist tuleb kasutada võimsa ja odava energia-allikana rahuaegses ülesehitustöös.

VI. Molekulide moodustamine.

Metallide aatomeid iseloomustab omadus ainult kaotada elektrone ja järelikult avaldada ainult positiivset valentsi. Mittemetallide aatomitele on iseloomustav täiendavate elektronide juurdevõtmine, kusjuures teatud juhtudel võivad nad

omaenda elektrone ka kaotada; järelikult on nad võimelised avaldama nii positiivset kui ka negatiivset valentsi.

Metallide reageerimisel mittemetallidega ilmnevad nende vastandlikud omadused: metallide omadus kaotada elektrone ja mittemetallide omadus elektrone juurde võtta.

Näiteks kui klooriga täidetud anumasse asetada lusikal põlev metalliline naatrium, siis jätkub selle põlemine ka klooris, kusjuures tekib valge suits, mis koosneb naatriumkloriidi osakestest.

Vaadeldud reaktsioon on selle tulemuseks, et kloori aatomid võtavad juurde naatriumi aatomite poolt kaotatud elektrone ja omandavad negatiivse laengu (muutuvad negatiivselt laetud Cl ioonideks):

$$Cl + e = Cl^-$$

kloori aatom — elekt-ron — kloori ioon (negatiivselt laetud)

Elektrone kaotavad naatriumi aatomid omandavad seejuures positiivse laengu (muutuvad positiivselt laetud Na ioonideks):

$$Na - e = Na^+$$

naatriumi aatom — elekt-ron — naatriumi ioon (positiivselt laetud)

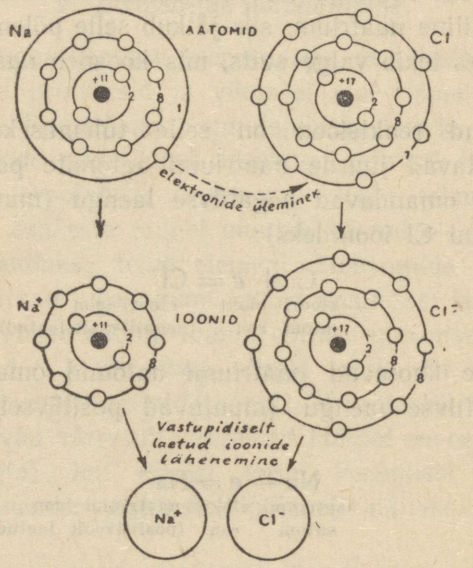
Tekkinud, vastupidiselt laetud naatriumi ja kloori ioonid tõmbuvad ligi ja moodustavad keemilise ühendi — naatriumkloriidi molekuli:

$$Na^+ + Cl^- = NaCl$$

naatriumi ioon — kloori ioon — naatriumkloriidi (keedusoola) molekul

Naatriumkloriidi molekuli tekkimine on selgeks näiteks aatomite ühinemise kohta, milledest üks (naatrium) suhteliselt kergesti oma elektroni kaotab, kuna teine (kloor) elektroni väga energiliselt juurde võtab. Sel puhul ühe elemendi (naatriumi) valentselektron kaotab täielikult oma

seose selle elemendi aatomi tuumaga, läheb erandlikult üle teise elemendi (kloori) tuuma mõjupiirkonda ja hakkab selle ümber ringlema. See on skemaatiliselt näidatud joonisel 37. Mõlemad tekkinud ioonid on täiesti iseseisvad. Molekuliks ühinevad nad seetõttu, et püsivad teineteise juures elektro-



Joon. 37. Naatriumkloriidi molekuli tekkimise skeem.

staatilise külgetõmbejõu tõttu; siin toimub näiteks sama, mis kahe isenimeliselt laetud kuulikesega.

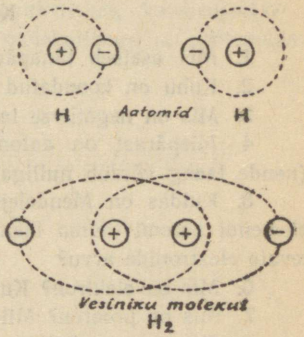
Kuna selline molekul koosneb isenimeliselt laetud ioonidest, siis nimetatakse teda **ioonseks** molekuliks.

Ioonseteks molekulideks on kaheaatomsed soolade, hapete ja aluste molekulid.

Teistsugune molekuli ehitus saadakse, kui mõlemate ühinevate aatomite tuumad tõmbavad püsiva väliskihi moodus-

tamiseks vajalikku elektroni ühesuguse jõuga ligi. Seda täheldatakse näiteks molekuli tekkimisel kahest ühesugusest aatomist, milledel muidugi on täiesti ühesugused omadused.

Näiteks kahe vesinikuaatomi kokkupuutel põhjustab elektronide ühesugune külgetõmme tuumade poolt, et nende aatomite elektronid hakkavad ringlema mõlemate tuumade ümber; mõlemad elektronid muutuvad ühisteks kahele aatomile (joon. 38) ja muunduvad sel viisil üheks tervikuks — molekuliks. Sellises molekulis ei ole ioone ja, järelikult, vastandlikke välju, millel on vastupidised laengud; selliseid molekule nimetatakse **mittepolaarseteks.**



Joon. 38. Vesiniku molekuli tekkimise skeem.

Pluss-märgiga ring — aatomi tuum; miinus-märgiga ring — elektron. Vesiniku molekulis ringleb iga tuuma ümber kaks elektroni, s. t. tekkis inertse gaasi heeliumi elektronkihi püsiv struktuur.

Mittepolaarsed molekulid on gaasiliste lihtainete molekulid: näiteks H_2, O_2, N_2, Cl_2 jt., kuid ka paljude liitainete molekulid, näiteks CO_2, CH_4 ja paljude orgaaniliste ainete molekulid.

Aatomitevahelist seost ioonses molekulis, mis tekib elektronide täieliku ülemineku tõttu ühe nende aatomite mõjupiirkonda, nimetatakse **ioonseks** ehk **elektrovalentseks.**

Aatomitevaheline seos mittepolaarses molekulis, kus elektronid muutuvad ühisteks mõlemale aatomile, nimetatakse **kovalentseks** (mis tähendab: ühisvalentne).

Molekulides, mis on tekkinud enam kui kahe eri elemendi aatomitest, võivad esineda niihästi ioonsed kui ka kovalentsed seosed.

Aatomitevahelise seose iseloom molekulis võimaldab selgitada väga tähtsaid nähtusi, mis toimuvad soolade, aluste ja hapete lahustes ja mida käsitletakse järgmises peatükis.

Kordamisküsimusi.

1. Mis asetseb tänapäeva kujutluste järgi aatomi keskmes?
2. Kuhu on koondatud aatomi positiivne laeng?
3. Mis on negatiivse laengu kandjaks?
4. Mispärast on aatomid vabas olekus elektriliselt neutraalsed (nende laeng võrdub nulliga)?
5. Kuidas on Mendelejevi tabeli abil võimalik teada saada mingi elemendi aatomi tuuma laengut? Kuidas saab teada tuuma ümber ringlevate elektronide arvu?
6. Mis on elektron? Kui suur on tema mass, laeng?
7. Mis on prooton? Millega võrdub tema mass, laeng?
8. Missuguses olekus on elektronid aatomis?
9. Mida nimetatakse elektronkihiks ja kuidas kujutatakse teda?
10. Missuguse elektronide arvu puhul tekib välises elektronkihis nende stabiilne ühend? Kuidas avaldub see elemendi valentsile?
11. Mis juhtub aatomiga, kui elektronide arv välises kihis on väiksem nende püsiva süsteemi moodustamiseks? Kuidas avaldub see elemendi valentsile?
12. Missugune on metallide, mittemetallide ja inertsete gaaside võime kaotada ja juurde võtta elektrone? Nende valents seoses sellega?
13. Millega täiendas tänapäeva õpetus aatomi ehitusest D. I. Mendelejevi seadust? Kuidas tuleb nüüd sõnastada Mendelejevi perioodilisuse seadust?
14. Kuidas muutuvad elementide valents (positiivne, negatiivne) ja nende omadused esimeses, teises jne. perioodis? Selle seos aatomi ehitusega?
15. Lähtudes aatomi ehitusest seletada valentsi puudumist perioodide viimastel elementidel, s. t. nullrühma elementidel.
16. Mida nimetatakse positiivseks ja negatiivseks valentsiks, missugustes elementide ühendites avaldub ta ja kuidas teda seletada, lähtudes aatomite ehitusest?
17. Mida määratakse elemendi järjekorranumbriga ja missuguseid elemendi omadusi iseloomustab rühma number?

18. Kuidas seletada, lähtudes aatomi ehitusest, muutuvat valentsi?

19. Kuidas tekib ioonne molekul? Näidake seda naatriumkloriidi molekuli tekkimise varal.

20. Kuidas tekib mittepolaarne molekul? Näidake seda vesiniku molekuli tekkimise varal.

21. Missugust seost nimetatakse elektrovalentseks, kovalentseks?

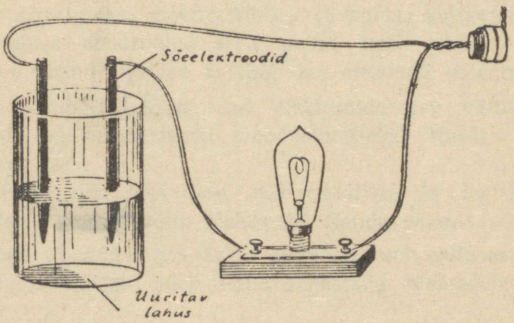
22. Nimetage näitena aineid ioonsete molekulidega ja mittepolaarsete molekulidega.

VI peatükk.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria.

I. Lahuste elektrijuhtivus. Elektrolüüs.

Juba ammu oli teada, et soolade, aluste ja hapete vesilahused juhivad elektrivoolu (on 2. liigi elektrijuhid[1]), kuna



Joon. 39. Elektrivoolu juhtimine läbi lahuse.
Aluste, hapete ja soolade vesilahused juhivad elektrivoolu — lambike valgustab. Suhkru, glütseriini, piirituse vesilahused ei juhi elektrivoolu — lamp ei valgusta.

suhkru, piirituse, glütseriini ja teiste orgaaniliste ainete lahused ei juhi elektrivoolu, s. t. on mittejuhid (joon. 39). *Aineid* (tahked või vedelad), *mis lahustunud või sulanud olekus*

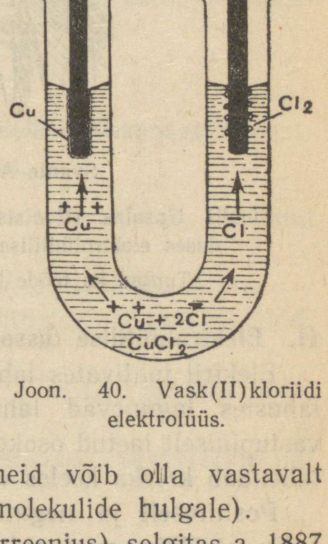
[1] I. liigi juhid on metallid.

juhivad elektrivoolu, nimetatakse elektrolüütideks, elektrit mittejuhtivaid — mitte-elektrolüütideks.

Tehti kindlaks, et elektrivoolu läbimisega elektrolüüdi lahusest kaasneb lahustunud aine lagunemine. Näiteks, kui asetada söevardad vask(II)kloriidi lahusesse ja lasta sellest elektrivool läbi, siis eraldub katoodil (negatiivne poolus) vask ja katab söe hästinähtava kihina, kuna anoodil eraldub kloor, mida on kerge kindlaks teha lõhna järgi:

$$CuCl_2 = \overset{\text{katoodil}}{Cu}\downarrow + \overset{\text{anoodil}}{Cl_2}\uparrow$$

Seda nähtust nimetatakse **elektrolüüsiks** (mis tähendab lagundamist elektrivoolu toimel).



Joon. 40. Vask(II)kloriidi elektrolüüs.

Samuti tehti kindlaks, et hapete, leeliste ja soolade lahused, s. t. elektrivoolu juhtivad lahused avaldavad võrreldes sama kontsentratsiooniga elektrivoolu mittejuhtivate lahustega rida arusaamatuid erisusi (nad külmuvad madalamal temperatuuril, keevad kõrgemal temperatuuril jne.). Need erisused (mida siin lähemalt ei käsitelda) viitavad sellele, nagu sisalduks elektrolüütide lahustes suurem arv lahustunud aine osakesi, kui neid võib olla vastavalt võetud kaalulisele hulgale (võetud molekulide hulgale).

Rootsi õpetlane Arrhenius (loe: arreenius) selgitas a. 1887 seda nähtust tema poolt avaldatud hüpoteesi põhjal. Seda hüpoteesi kontrollisid, kinnitasid ja arendasid paljud teised

õpetlased, nende hulgas ka vene teadlased (Konovalov, Kablukov). Teda tuntakse teaduses **elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria** nime all.



Svante Arrhenius (1859—1927).

Sündis Upsalas (Rootsis). Avaldas hüpoteesi, mida tuntakse teaduses elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria nime all. Tuntud ka tööde tõttu lahuste elektrijuhtivuse alal.

II. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhimised alused.

Elektrit juhtivates lahustes, s. t. hapete, aluste ja soolade lahustes lagunevad lahustunud aine molekulid üksikuteks vastupidiselt laetud osakesteks — **ioonideks.** (Nimetus «*ioon*» tähendab kreeka keeles «rändav».)

Positiivselt ja negatiivselt laetud ioone tekib alati nii palju, et üldine vastupidiste laengute arv on võrdne; seetõttu jääb lahus elektriliselt neutraalseks. Tekkinud osakesed liiguvad vabalt vedelikus.

Molekulide lagunemist ioonideks nimetatakse dissotsiatsiooniks (mis tähendab ladina keeles «lahutamine»); see protsess on pöörduv protsess. Dissotsiatsiooni tulemusel tekkinud vastupidiselt laetud ioonid põrkuvad kokku ja võivad uuesti ühineda molekulideks. Skemaatiliselt võib seda kujutada järgmiselt: $M \rightleftarrows K^+ + A^-$. Märkidega K^+ ja A^- tähistatakse vastavate laengutega ioonid. Kuna dissotsieerumine ioonideks toimub ainult lahustes, mis juhivad elektrivoolu, s. t. elektrolüütide lahustes, siis nimetati seda protsessi **elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks.**

Molekulid lagunevad mitmeks (vähemalt kaheks) iooniks; seetõttu saadakse sellistes lahustes suurem arv üksikuid osakesi (ioone ja terveks jäävaid molekule), kui oli võetud lahustuva aine molekule. Lähtudes sellest, leidsid kõik elektrivoolu juhtivate lahuste, s. t. elektrolüütide lahuste erisused põhjaliku seletuse.

III. Elektrolüüsi nähtus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria valguses.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seletab täielikult elektrolüüsi nähtust.

Elektrolüüs on ainete lagunemine elektrivoolu toimel.

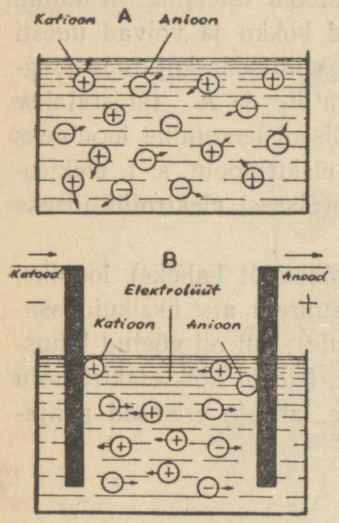
Elektrolüüs esineb elektrivoolu juhtimisel läbi elektrolüüdi lahuse või läbi sulanud elektrolüüdi.

Näiteks toimub vask(II)kloriidi ($CuCl_2$) lahuses selle teooria põhjal järgmine:

1) Vees lahustumisel dissotsieeruvad vask(II)kloriidi molekulid vase ja kloori ioonideks:

$$\underset{\text{vask(II)kloriidi molekul}}{CuCl_2} \overset{\text{(dissotsiatsioon)}}{=} \underset{\text{vase ioon}}{Cu^{++}} + \underset{\text{kaks kloori iooni}}{2Cl^-}$$

Võrrandist nähtub, et dissotsiatsiooni puhul saadakse igast molekulist üks vase ioon, millel on 2 positiivset laengut, ja kaks kloori iooni, millel igaühel on 1 negatiivne laeng, seega kokku 2 negatiivset laengut. Saadud positiivsete ja negatiivsete laengute arv on võrdne ja seetõttu jääb lahus elektriliselt neutraalseks, kuigi temas on elektriliselt laetud osakesed.



Joon. 41. Elektrolüüsil toimuvate protsesside skeem.

A — elektrolüüt kuni elektrivoolu sisselülimiseni; **ioonide** kaootiline liikumine. B — elektrolüüt, millest juhitakse läbi elektrivool; ioonide liikumise suund; katioonidel (+) katoodi (negatiivse pooluse) suunas; anioonidel (—) anoodi (positiivse pooluse) suunas.

2) Kui asetada lahusesse elektrivoolu allikaga ühendatud elektroodid, siis hakkavad seni korrapäratult liikunud ioonid (joon. 41 A) elektromotoorse jõu mõjul, sõltuvalt nende laengust, ühe või teise pooluse suunas liikuma (joon. 41 B).

Positiivselt laetud ioonid (antud juhul vase ioonid) liiguvad katoodi suunas; seepärast nimetatakse neid **katioonideks.** Negatiivselt laetud ioonid (antud juhul kloori ioonid) liiguvad anoodi suunas; seepärast nimetatakse neid **anioonideks.**

Katoodil toimuvad järgmised protsessid: katoodil külluses olevad elektronid lähevad kokkupuuteni lähenenud katioonidele üle; katioonid võtavad juurde puuduolevad elektronid ja muutuvad elektriliselt neutraalseteks aatomiteks:

$$\underset{\text{katioon (positiivselt laetud vase ioon)}}{Cu^{++}} + \underset{\text{katoodilt ületulnud elektronid}}{2e} = \underset{\text{neutraalne vase aatom}}{Cu}$$

Tekkinud vask sadestub elektroodil metallikihina.

Anoodil toimuvad järgmised protsessid: temaga kokkupuuteni lähenenud anioonid kaotavad oma liigsed elektronid, mis lähevad üle anoodile; selle tulemusel muutuvad ka anioonid neutraalseteks aatomiteks:

$$\underset{\text{anioon (negatiivselt laetud kloori ioon)}}{Cl^-} = \underset{\text{neutraalne kloori ioon}}{Cl} + \underset{\text{anoodile üleläinud elektron}}{e}$$

Eralduvad kloori aatomid ühinevad paarikaupa ja moodustavad molekule : $2Cl = Cl_2$. Kloori molekulid eralduvad lahusest gaasi näol, neid on kerge kindlaks teha lõhna järgi.

Samal viisil toimub ka soolhappe elektrolüüs. Tema lahus sisaldab vesiniku ja kloori ioone. Vesiniku ioonid muutuvad katoodil neutraalseteks aatomiteks, mis seejärel ühinevad molekulideks:

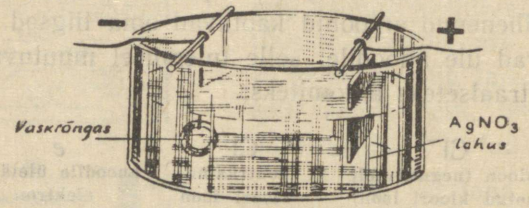
$$H^{++} \; e = H$$
$$2H = H_2\uparrow$$

Kloori ioonidega toimuvad anoodil eespool kirjeldatud muundused.

Nende protsesside tulemusena laguneb soolhape elektrolüüsil vesinikuks ja klooriks, mis eralduvad vabas olekus.

Toodud näidetest on selgelt näha, et elektrivool e i o l e molekulidest ioonide tekkimise, s. t. dissotsiatsiooni p õ h j u s e k s. Vastupidi, vabade ioonide olemasolu lahuses on selle põhjuseks, et lahus juhib elektrivoolu. Elektrivoolu toime avaldub selles, et ta 1) sunnib ioone lähenema elektroodidele ja 2) muudab ioonid neutraalseteks aatomiteks, s. t. teostab elektrolüüsi — aine lagundamise protsessi.

Elektrolüüsi kasutatakse metallide saamiseks. Selleks otstarbeks ei elektrolüüsita sageli nende soolade vesilahuseid, vaid ainet sulavedelas olekus. Naatriumi, kaaliumi ja kaltsiumi saadakse, näiteks, nende metallide sulanud soolade või aluste elektrolüüsil.



Joon. 42. Vasest eseme katmine hõbedaga.

Elektrolüüsi kasutatakse samuti metallesemete katmiseks teiste metallidega, mis ei muutu õhu käes — nikliga, hõbedaga, kullaga (joon. 42).

IV. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria aatomi ehituse kujutluste valguses.

Õpetus aatomite ja molekulide ehitusest tõi veel suurema selguse elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriasse. Sai selgeks, mispärast lahustes molekulid dissotsieeruvad ioonideks ja mispärast kõik ained ei allu dissotsiatsioonile.

Dissotsiatsioon toimub soolade, aluste ja hapete lahustes. Kõigil neil juhtudel on molekulides ioonne seos; säärane seos on ka keedusoola molekulides (joon. 37).

Nimetatud ainete molekulid koosnevad metalli (soolade ja aluste) või vesiniku (hapete) positiivsetest ioonidest ja negatiivsetest ioonidest, mis tekivad molekuli järelejäänud osast.

Vesi vähendab elektriliselt laetud osakeste vahelist külgetõmbejõudu 81 korda. Seetõttu muutub vesilahustes molekule

moodustavate ioonide vaheline seos niivõrd ebapüsivaks, et ioonid lähevad kergesti lahku ja küllaldasel määral sõltumatult üksteisest liiguvad vedeliku üldises massis (joon. 41 A). Seda protsessi võib kujutada üldkujul võrrandi abil:

(dissotsiatsioon lahuses)

$$\underbrace{K^+ \cdot A^-}_{\text{katioon anioon}} \rightleftarrows \underbrace{K^+ + A^-}_{\text{katioon anioon}}$$

ioonne molekul — üksikud ioonid

Eri suundadega nooled näitavad, et protsess võib toimuda mõlemas suunas: kokkupõrganud molekulid ühinevad molekulideks, kuna molekulid ioonidevahelise nõrga külgetõmbe tulemusel lagunevad üksikuteks ioonideks (dissotsieeruvad).

Me teame, et on olemas aineid, millede molekulides (joon. 38) aatomid on seostatud ühiste elektronidega (kovalentne seos). Selliste molekulide tugevust vesi ei muuda. Seetõttu ei dissotsieeru niisugused ained nagu suhkur, glütseriin, piiritus jt. ioonideks ja nende lahused ei juhi elektrivoolu.

V. Aluste, hapete ja soolade dissotsiatsioon.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria tõi uut selgust lahustes toimuvate protsesside kohta.

Hapete, aluste ja soolade lahustes toimub reaktsioon ioonide vahel; seetõttu on suur tähtsus küsimusel, nimelt missugusteks ioonideks dissotsieeruvad need ained.

Dissotsiatsioonil lagunevad molekulid positiivselt laetud ioonideks — katioonideks ja negatiivselt laetud ioonideks — anioonideks.

Lahuses tekkinud ioonide kujutamisel tähistatakse nende laenguid tavaliselt järgmiselt: positiivsed — pluss (+) märgi asemel punktiga (·), negatiivsed — miinus (—) märgi ase-

mel kriipsuga (’). Sellisel tähistusel kujutatakse ülaltoodud dissotsiatsiooni üldvõrrand järgmiselt:

$$\underset{\text{molekul}}{KA} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{katioon ühe}\\ \text{positiivse laenguga}}}{K'} + \underset{\substack{\text{anioon ühe}\\ \text{negatiivse laenguga}}}{A'}$$

Hapete, aluste ja soolade elektrolüüsil saadud produktide uurimisel tehti kindlaks, et nad dissotsieeruvad järgmiselt:

1. Aluste dissotsiatsioon. Aluste dissotsiatsioonil tekib alati anioonina hüdroksüül-ioon (OH’) (ühe negatiivse laenguga):

$$NaOH \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{naatriumi-}\\ \text{ioon}}}{Na'} + \underset{\substack{\text{hüdroksüül-}\\ \text{ioon}}}{OH'}$$

$$KOH \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{kaaliumi-}\\ \text{ioon}}}{K'} + \underset{\substack{\text{hüdroksüül-}\\ \text{ioon}}}{OH'}$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ammooniumi-}\\ \text{ioon}}}{NH_4'} + \underset{\substack{\text{hüdroksüül-}\\ \text{ioon}}}{OH'}$$

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{kaltsiumi-ioon kahe}\\ \text{positiivse laenguga}}}{Ca''} + \underset{\substack{\text{kaks hüdrok-}\\ \text{süül-iooni}}}{2OH'}$$

Aluste dissotsiatsiooni võrrandite koostamisel tuleb silmas pidada järgmist juhist: *katiooni positiivsete laengute arv võrdub tekkinud hüdroksüül-ioonide arvuga.*

Lahuse aluselised (leelisesed) omadused on tingitud ainult hüdroksüül-ioonide olemasolust; nendega koos tekkinud katioonidel ei ole selles mingit tähtsust.

Lähtudes sellest tuleb aluseid defineerida järgmiselt: *Alused on ained, mis vesilahustes dissotsieerumisel annavad antoonidena ainult hüdroksüül-ioone (OH’).*

2. Hapete dissotsiatsioon. Hapete dissotsiatsioonil tekivad katioonidena alati vesiniku-ioonid: $H^{\cdot}$ (ühe positiivse laenguga):

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl';$$

vesiniku-ioon kloriid-ioon

$$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3';$$

vesiniku-ioon nitraat-ioon

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4'';$$

kaks vesiniku-iooni — sulfaat-ioon kahe negatiivse laenguga

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^{\cdot} + PO_4'''$$

kolm vesiniku-iooni — fosfaat-ioon kolme negatiivse laenguga

Kui happe molekulis sisaldub mitu vesiniku aatomit, toimub dissotsiatsioon järk-järgult: esmalt eraldub üks vesiniku-ioon, seejärel teine jne.; seoses sellega tekivad algul anioonid ühe laenguga, seejärel kahega jne.

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$$

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + HPO_4'' \rightleftarrows 3H^{\cdot} + PO_4'''$$

Esimene vesiniku-ioon eraldub kõige kergemini, teine raskemini jne. Seepärast sisaldub näiteks fosforhappe lahuses kõige rohkem H_2PO_4'-anioone, HPO_4''-anioone vähem ja PO_4'''-anioone kõige vähem.

Sellega on seotud selliste hapete omadus moodustada hapusid soolasid.

Hapete dissotsiatsiooni võrrandite koostamisel tuleb kasutada järgmist juhist: *anioon negatiivsete laengute arv võrdub tekkinud vesiniku-ioonide arvuga.*

Lahuse happelised omadused on tingitud ainult vesiniku-

ioonide olemasolust; nendega koos tekkinud anioonid ei oma selles mingit tähtsust.

Lähtudes sellest tuleb happeid defineerida järgmiselt: *Happed on ained, mis vesilahustes dissotsieerumisel annavad katioonidena ainult vesiniku-ioone ($H^{\cdot}$).*

3. Soolade dissotsiatsioon. Normaalsete soolade dissotsiatsioonil tekivad katioonidena metalli-ioonid, anioonidena aga vastavate happejääkide ioonid (mis ei sisalda vesinikku):

$$NaCl \rightleftarrows \underset{\text{naatriumi-ioon}}{Na^{\cdot}} + \underset{\text{kloriid-ioon}}{Cl'}$$

$$MgSO_4 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{magneesiumi-ioon}\\ \text{kahe positiivse}\\ \text{laenguga}}}{Mg^{\cdot\cdot}} + \underset{\text{sulfaat-ioon}}{SO_4''}$$

$$Al(NO_3)_3 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{alumiiniumi-ioon}\\ \text{kolme positiivse}\\ \text{laenguga}}}{Al^{\cdot\cdot\cdot}} + \underset{\text{nitraat-ioon}}{3NO_3'}$$

Hapude soolade dissotsiatsioonil tekivad metalli ioonid ja vesinikku sisaldavad anioonid, mis dissotsieeruvad edasi vesiniku-ioonide tekkimisega:

$$\underset{\text{naatriumbisulfaat}}{NaHSO_4} \rightleftarrows Na^{\cdot} + HSO_4' \quad \downarrow\uparrow \quad H^{\cdot} + SO_4''$$

4. Ioonide värvus. Mõningatel ioonidel on eriline värvus, millega on seletatav neid ioone sisaldava lahuse värvus. Näiteks on vase-ioonid sinise värvusega, mangaani-ioonid roosa värvusega, nikli-ioonid rohelise värvusega jne.

Võrreldes mitmesuguste lahuste värvust, võib kergesti otsustada, missugused ioonid põhjustavad üht või teist värvust. Näiteks on kaaliumsulfaadi (K_2SO_4) lahus värvuseta,

vask(II)sulfaadi ($CuSO_4$) lahus sinise värvusega, kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) lahus violetse värvusega.

Koostades nende ainete dissotsiatsiooni võrrandeid ja võrreldes lahuste värvust, tehakse järeldus ioonide värvuse kohta:

		Järeldused:
1) $K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + SO_4''$ (värvuseta lahus; värvuseta ioon; värvuseta ioon)		Lahus on värvuseta, sest mõlemad ioonid on värvuseta.
2) $CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$ (sinine lahus; sinise värvusega ioon; värvuseta ioon)		Lahus on sinise värvusega tema värvust põhjustab $Cu^{\cdot\cdot}$-iooni värvus.
3) $KMnO_4 \rightleftarrows K^{\cdot} + MnO_4'$ (violetne lahus; värvuseta ioon; violetse värvusega ioon)		Lahus on violetse värvusega; tema värvust põhjustab MnO_4'-iooni värvus.

Nimetatud ainete lahuste värvuse võrdlemisel selgub, et kaaliumi-ioonid ($K^{\cdot}$) ja sulfaat-ioonid (SO_4'') on värvusetud (järeldus esimesest võrrandist); vase-ioonid ($Cu^{\cdot\cdot}$) on sinise värvusega (järeldus teise võrrandi võrdlemisest esimesega); permanganaat-ioon (MnO_4') on violetse värvusega (järeldus kolmanda võrrandi võrdlemisest esimesega).

VI. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid.

1. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni tingimused. Dissotsiatsiooni protsess on pöörduv. Molekulid lagunevad ioonideks:

$$NaCl \longrightarrow Na^{\cdot} + Cl'$$

kokkupõrkavad ioonid ühinevad jälle molekulideks:

$$Na^{\cdot} + Cl' \longrightarrow NaCl$$

Mõlemad protsessid toimuvad üheaegselt:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

Ioonide ehituse erilisusest sõltub nendevaheline külgetõmbejõud, ja sellest sõltub, missugune vastandprotsessidest on ülekaalus: kas molekuli dissotsieerumine ioonideks või ioonide ühinemine molekulideks.

On ioonidevaheline külgetõmbejõud nõrk, siis on ülekaal protsessi poolel, mida näitab vasakult paremale suunatud nool; sel puhul on lahuses palju ioone ja vähe molekule.

Lahuse lahjendamine veega, s. t. aine kontsentratsiooni vähendamine edendab dissotsiatsiooni. Lahjendatud lahustes põrkuvad ioonid harvemini kokku, ühinevad harvemini molekulideks; seetõttu säilib lahjendatud lahustes rohkem ioone kui kontsentreeritud lahustes.

Et elektrivoolu läbimine sõltub ioonide hulgast, siis on elektrijuhtivus lahjendatud lahuses suurem kui kontsentreeritud lahuses.

Kui juhtida elektrivoolu läbi seadises (joon. 39) oleva kontsentreeritud lämmastikhappe, siis lambike ei valgusta; valades happesse vett väikeste annuste kaupa, hakkab lambike vee juurdelisamise määral ikka heledamini valgustama, kuni elektrolüüdi täieliku dissotsiatsiooni saavutamiseni.

Kui võrrelda mitmesuguste elektrolüütide elektrijuhtivust ühesuguse aine kontsentratsiooniga lahustes, siis võib veenduda, et neil on erinev võime dissotsieeruda. Seoses sellega jagunevad elektrolüüdid *tugevateks ja nõrkadeks.*

Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad hästi; juba küllalt kontsentreeritud lahustes on nad täielikult dissotsieerunud. Tugevad elektrolüüdid on: leelistest — kaaliumhüdroksüüd (KOH), naatriumhüdroksüüd (NaOH); hapetest — soolhape (HCl), väävelhape (H_2SO_4), lämmastikhape (HNO_3), fosforhape (H_3PO_4); sooladest — peaaegu kõik.

Näiteks on NaOH, KOH, HCl, HNO_3 0,1 M lahustes dissotsieerunud umbes 90—95% molekulidest.

Nõrgad elektrolüüdid dissotsieeruvad halvasti; täielik dissotsiatsioon saavutatakse ainult väga *lahjendatud lahustes*. Lahustes, milledega tuleb tavaliselt tegelda, sisaldub väga vähe ioone, sest suurem osa aineist esineb molekulidena.

Nõrgad elektrolüüdid on: leelistest — ammooniumhüdroksüüd (NH_4OH); hapetest — süsihape (H_2CO_3), väävelvesinikhape (H_2S), äädikhape (CH_3COOH).

Näiteks on NH_4OH, CH_3COOH 0,1 M lahustes dissotsieerunud umbes 1,4% molekulidest.

Eriti nõrk elektrolüüt on vesi. Puhtas vees on niivõrd vähe vabu ioone (H^+ ja OH^-), et ainult eriliste, väga tundlike aparaatidega võib kindlaks teha tema kaduv-väikest elektrijuhtivust.

2. Erinevused reaktsiooni käigus, mis toimuvad tugevate ja nõrkade elektrolüütide osavõtul. Elektrolüüdi kontsentratsiooni tähtsus. Mida tugevam on elektrolüüt, seda energilisemalt toimuvad ioonsed reaktsioonid. Seda võib kergesti täheldada metalliga hapetest vesiniku väljatõrjereaktsiooni varal. Ühesuguse kontsentratsiooniga soolhappe, väävelhappe ja äädikhappe lahustesse asetatakse võimalikult ühesuurune tsingitükike; mõne aja pärast on selgesti näha, et tugevate hapete (sool- ja väävelhappe) lahustes eraldub vesiniku mulle suuremal arvul kui nõrga happe (äädikhappe) lahuses.

Toimuvate reaktsioonide olemus seisab järgmises:

1) hape dissotsieerub ioonideks:

tugev hape — $\underset{\text{soolhape}}{HCl} \rightleftarrows \underset{\text{palju ioone}}{H^+ + Cl^-}$

nõrk hape — $\underset{\text{äädikhape}}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{\text{vähe ioone}}{H^+ + CH_3COO^-}$

2) Tsingi aatomid kaotavad suhteliselt kergesti 2 elektroni (tsink on kahevalentne element) ja muunduvad ioonideks:

$$\underset{\text{aatom}}{Zn} - 2e \longrightarrow \underset{\text{ioon}}{Zn^{\cdot\cdot}}$$
elektronid

Tsingi pinnani lähenenud vesiniku-ioonid võtavad juurde tsingi aatomitelt lahtikistud elektrone; võtnud juurde ühe elektroni, muutuvad vesiniku ioonid aatomiteks, mis ühinevad paarikaupa ja eralduvad gaasi mullidena:

$$\underset{\text{vesiniku-ioon}}{H^{\cdot}} + \underset{\text{elektron}}{e} \longrightarrow \underset{\text{vesiniku aatom}}{H} \quad ; \qquad 2H = \underset{\text{vesiniku molekul}}{H_2\uparrow}$$

Mõlemat protsessi võib avaldada võrrandiga:

$$\underset{\text{tsingi-aatom}}{Zn} + \underset{\text{vesiniku-ioonid}}{2H^{\cdot}} = \underset{\text{vesiniku aatomid}}{2H} + \underset{\text{tsingi-ioon}}{Zn^{\cdot\cdot}} = \underset{\text{vesiniku molekul}}{H_2\uparrow} + \underset{\text{tsingi-ioon}}{Zn^{\cdot\cdot}}$$

See protsess toimub seda energilisemalt (ja järelikult eraldub seda rohkem vesinikku), mida rohkem vesiniku ioone läheneb tsingitüki pinnale ühes ja samas ajavahemikus. Tsingile läheneb seda suurem arv ioone, mida rohkem neid sisaldub lahuses, s. t. mida paremini dissotsieerub võetud hape. Vesiniku nõrk eraldumine äädikhappe lahuses näitab kujukalt, et ta on nõrk hape, kuna soolhape ja väävelhape on tugevad happed.

Elektrolüüdi kontsentratsiooni tähtsus. Kasutades kirjeldatud reaktsiooni, võib samuti täheldada elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju dissotsiatsiooni protsessile.

Asetades kontsentreeritud väävelhappesse mõned tsingitükikesed, ei ole märgata vesiniku eraldumist.

Seejärel valatakse juurde väikeste annuste kaupa vett ja segatakse vedelik. Pärast lahjendamist, mis põhjustas dissotsiatsiooni protsessi tugevnemist, algab gaasi mullikeste eraldumine. Kõige energilisemalt toimub reaktsioon happes, mis

on lahjendatud kuni 20% kontsentratsioonini; seepärast kasutatakse väävelhapet tavaliselt sellises lahjenduses.

Lahjendatud hapete kasutamisel on mõtet ainult siis, kui reaktsioon toimub ioonide osavõtul. Kui aga reaktsioonist võtavad osa molekulid (oksüdeerimis-reaktsioonid hapnikku sisaldavate hapetega jt.), tuleb tingimata kasutada kontsentreeritud hapet; lahjendatud hapetega võivad sellised reaktsioonid üldse mitte toimuda.

VII. Elektrolüütide vahelised keemilised reaktsioonid. Ioonsed reaktsioonid.

Elektrolüütide reageerimisel toimuvad reaktsioonid ioonide vahel, milledeks need elektrolüüdid dissotsieeruvad; seepärast nimetatakse neid reaktsioone **ioonseteks reaktsioonideks.**

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria süvendas meie arusaamist aluste, hapete ja soolade omadustest ja nende vahel toimuvatest protsessidest. Uues valguses näeme nüüd asendusreaktsiooni.

Elektrolüütide lahuste reageerimisel toimuvad kokkupõrked ioonide vahel, mis tekkisid võetud ainetest. Seejuures võivad esineda juhtumid, kus mingisugused ioonide paarid ühinevad molekuliks, mis seejärel enam ei dissotsieeru. Selle tulemusel läheb reaktsioon lõpuni, s. t. ta muutub **pöördumatuks.**

See esineb järgmistel juhtudel:

1. Raskesti lahustuvate ainete tekkimisel, mis eralduvad sademena.
2. Lenduvate ainete tekkimisel, mis eralduvad gaaside näol.
3. Vähe dissotsieeruvate ainete (vee jt.) tekkimisel.

Neid juhtumeid esineb aluste, hapete ja soolade vahelistel reageerimistel.

Allpool vaatleme nende juhtude näiteid elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria valguses.

1. Sadestamisreaktsioonid. Kui valada kokku leelise ja vasesoola lahused, näiteks naatriumhüdroksüüdi ja vask(II)-sulfaadi lahused, siis on lahuses järgmised ioonid:

$$2NaOH + CuSO_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + 2OH' + Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

Omavahel kokku põrgates ühinevad nad järgmistes kombinatsioonides:

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NaOH \\ Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows CuSO_4 \end{array}\right\} \text{endised ained}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2Na^{\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows Na_2SO_4 \\ Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows Cu(OH)_2 \end{array}\right\} \text{uued ained}$$

Tekkivast neljast ainest on üks aine $Cu(OH)_2$ vees lahustumatu; seepärast ühinevad tema tekkinud molekulid suuremateks kogumikeks ja sadestuvad:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' = \underbrace{Cu(OH)_2}_{\text{vees lahustumatu ja sadestuv aine}}$$

$Cu(OH)_2$ molekulide tekkimine ja sadestumine kestab seni, kuni pole ära kulutatud kõik $Cu^{\cdot\cdot}$ või OH' ioonid.

Seetõttu on see reaktsioon pöördumatu ja põhjustab uute ainete tekkimist: uus alus — vask(II)hüdroksüüd (sademes) ja uus sool — naatriumsulfaat (lahuses).

Reaktsiooni võrrandi kirjutamine molekulaarsel kujul:

$$2NaOH + CuSO_4 = \underbrace{Cu(OH)_2}_{\text{lahustumatu aine}} + Na_2SO_4;$$

ioonsel kujul:

$$2Na^{\cdot} + 2OH' + Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' = Cu(OH)_2 + 2Na^{\cdot} + SO_4''$$

Selle reaktsiooni pöördumatuse põhjuseks on lahustumatu aine tekkimine.

Sellised reaktsioonid võivad toimuda ka soolade reageerimisel hapetega ja sooladega. Neid reaktsioone kasutatakse teatud ioonide kindlakstegemiseks hapetes ja soolades.

Soolhappe ja tema soolade, s. t. aniooni Cl' määramine toimub katiooni $Ag^{\cdot}$ abil:

1. $HCl + AgNO_3 = \underset{\downarrow}{AgCl} + HNO_3$

või: $H^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = \underset{\downarrow}{AgCl} + H^{\cdot} + NO_3'$

2. $NaCl + AgNO_3 = \underset{\downarrow}{AgCl} + NaNO_3$

või: $Na^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = \underset{\downarrow}{AgCl} + Na^{\cdot} + NO_3'$

Kasutades samu reaktsioone, võib aniooni Cl' abil kergesti avastada katiooni $Ag^{\cdot}$.

Väävelhappe ja tema soolade, s. t. aniooni SO_4'' määramine toimub katiooni $Ba^{\cdot\cdot}$ abil.

1. $H_2SO_4 + BaCl_2 = \underset{\downarrow}{BaSO_4} + 2HCl$

või: $2H^{\cdot} + SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl' = \underset{\downarrow}{BaSO_4} + 2H^{\cdot} + 2Cl'$

2. $Na_2SO_4 + BaCl_2 = \underset{\downarrow}{BaSO_4} + 2\ NaCl$

või: $2Na^{\cdot} + SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl' = \underset{\downarrow}{BaSO_4} + 2Na^{\cdot} + 2Cl'$

Katioon $Ba^{\cdot\cdot}$, omakorda, on kergesti avastatav samadel reaktsioonidel aniooni SO_4'' abil.

2. Reaktsioonid gaasilise aine eraldamisega. Valades kokku väävelhappe ja naatriumkloriidi kontsentreeritud lahused, on lahuses järgmised ioonid:

$$H_2SO_4 + 2NaCl \leftrightarrows 2H^{\cdot} + SO_4'' + 2Na^{\cdot} + 2Cl'$$

Omavahel kokku põrgates ühinevad need ioonid järgmistes kombinatsioonides:

$$\left.\begin{array}{l} 2H^{\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows H_2SO_4 \\ Na^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows NaCl \end{array}\right\} \text{endised ained}$$

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows HCl \\ 2Na^{\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows Na_2SO_4 \end{array}\right\} \text{uued ained}$$

Kõigist neist aineist on kloorvesinik lenduv aine, katse läbiviimisel soojendamisega lendub ta:

$$H_2SO_4 + 2NaCl \xrightarrow{\text{(soojendamine)}} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

Seetõttu muutub see reaktsioon pöördumatuks ja põhjustab uute ainete tekkimist: kloorvesinik (lenduv) ja uus sool (naatriumsulfaat) — lahuses.

Võrrandi kirjutamine ioonsel kujul:

$$2H^{\cdot} + SO_4'' + 2Na^{\cdot} + 2Cl' = 2Na^{\cdot} + SO_4'' + 2HCl\uparrow$$

Selle reaktsiooni pöördumatuse põhjuseks on lenduva aine tekkimine.

3. Reaktsioonid vähedissotsieeruvate ainete tekkimisega. See juhtum esineb aluste reageerimisel hapetega.

Happed dissotsieeruvad vesiniku iooni ($H^{\cdot}$) tekkimisega, alused — hüdroksüül-iooni (OH') tekkimisega.

Kokkupõrgetel ühinevad need ioonid väga vähe dissotsieeruvateks vee molekulideks:

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O;$$

protsess kestab, kuni pole ära kulutatud kõik $H^{\cdot}$ ja $OH^{\prime}$ ioonid. Selles seisabki **neutraliseerimisreaktsiooni** olemus, mis põhjustab lahuse happeliste ja aluseliste omaduste kadumist.

Neutraliseerimisreaktsioon tavalisel ja ioonsel kujul:

1. $HCl + NaOH = H_2O + NaCl$
2. $H^{\cdot} + Cl^{\prime} + Na^{\cdot} + OH^{\prime} = \underset{\substack{\text{väga halvasti}\\ \text{dissotsieeruvad}\\ \text{vee molekulid}}}{H_2O} + Na^{\cdot} + Cl^{\prime}$

Reaktsiooni võrrandi kirjutamine ioonsel kujul näitab protsessi olemust: vastupidiselt laetud vesiniku ja hüdroksüüliioonid ühinevad halvasti dissotsieeruvateks vee molekulideks; lahusesse jäävad naatriumi ja kloori ioonid moodustavad soola, mida saadakse lahuse väljaaurutamisel tahke jäägi näol:

$$Na^{\cdot} + Cl^{\prime} = \underset{\substack{\text{(lahuse väljaaurutamine)}\\ \text{tahke}\\ \text{sool}}}{NaCl}$$

Toodud reaktsioonis on tema pöördumatuse põhjuseks halvasti dissotsieeruva aine (vee) tekkimine.

On juhtumeid, et reaktsiooni saadusena tekivad nõrgalt dissotsieeruvad ained, mis peale selle väga kergesti lagunevad lenduvateks aineteks. Näiteks süsihappe soola mõjutamisel happega toimub reaktsioon:

$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 = H_2CO_3 + Na_2SO_4$$

Tekkinud produktidest on süsihape nõrgalt dissotsieeruv ja ebapüsiv aine; tekkimisel lagundub ta veeks ja süsihappegaasiks:

$$2H^{\cdot} + CO_3^{\prime\prime} = H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

Reaktsiooni kirjutamine ioonsel kujul:

$$2H^{\cdot} + SO_4^{\prime\prime} + 2Na^{\cdot} + CO_3^{\prime\prime} = \underset{\substack{\swarrow\searrow\\ H_2O \quad CO_2\uparrow}}{H_2CO_3} + 2Na^{\cdot} + SO_4^{\prime\prime}$$

Samasugune nähtus esineb leelise reageerimisel ammooniumi soolaga:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$$
$$H_2O \swarrow\searrow NH_3\uparrow$$
$$NH_4^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH' = NH_4OH + Na^{\cdot} + Cl'$$
$$H_2O \swarrow\searrow NH_3\uparrow$$

4. Pöörduvad reaktsioonid. Kui elektrolüütide reageerimisel ei täheldata ühtegi ülalkäsitletud kolmest juhust, siis on reaktsioon pöörduv.

Näiteks naatriumhüdroksüüdi ja kaaliumkloriidi lahuste kokkuvalamisel on saadud lahuses neli iooni:

$$NaOH + KCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH' + K^{\cdot} + Cl'$$

Need ioonid võivad omavahel kokku põrgata ja ühineda molekulideks järgmistes kombinatsioonides:

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NaOH \\ K^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows KCl \end{array}\right\} \text{endised ained}$$

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows NaCl \\ K^{\cdot} + OH' \rightleftarrows KOH \end{array}\right\} \text{uued ained}$$

Kõigil neil juhtudel tekivad ainete molekulid, mis vees hästi lahustuvad ja hästi dissotsieeruvad. Seetõttu jäävad kõik need ained lahusesse ja dissotsieeruvad tagasi samadeks ioonideks; reaktsioon on pöörduv:

$$NaOH + KCl \rightleftarrows NaCl + KOH$$

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas nimetatakse aineid, mis lahustunud või sulanud olekus a) juhivad elektrivoolu, b) ei juhi elektrivoolu?
2. Millega on seletatav lahuste omadus juhtida elektrivoolu?

3. Mida mõistetakse nimetuse «elektrolüütiline dissotsiatsioon» all? Mispärast on temale antud selline nimetus?

4. Missuguste ainete lahused on a) elektrolüüdid, b) mitteelektrolüüdid?

5. Missuguseid molekule nimetatakse ioonseteks? Kuidas nimetatakse seost, mis ühendab aatomeid sellistes molekulides?

6. Missuguseid molekule nimetatakse mittepolaarseteks? Kuidas nimetatakse seost, mis ühendab aatomeid sellistes molekulides?

7. Missugused molekulid on võimelised vesilahustes dissotsieeruma ioonideks ja mispärast?

8. Mida nimetatakse elektrolüüdiks?

9. Näidake vask(II)kloriidi näite varal, mis toimub ioonidega elektrivoolu läbimisel. Milleks nad muutuvad? Mispärast?

10. Millist praktilist kasutamist leiab elektrolüüs?

11. Mispärast jääb ioone sisaldav lahus elektriliselt neutraalseks?

12. Missugusteks ioonideks dissotsieeruvad leelised, happed, soolad?

13. Missugused ioonid on iseloomustavad hapetele, leelistele?

14. Missuguseid elektrolüüte nimetatakse a) tugevateks, b) nõrkadeks? Milles seisab nendevaheline erinevus? Tooge näiteid ühtede ja teiste kohta.

15. Milles erineb tugev elektrolüüt nõrgast elektrolüüdist ühesuguse lahuse kontsentratsiooni puhul?

16. Kuidas mõjub lahjendamine dissotsiatsiooni protsessile? Mispärast?

17. Missuguses ühesuguse kontsentratsiooniga happe (äädikhape või soolhape) lahuses toimub reageerimine tsingiga energilisemalt? Mispärast?

18. Missugust reaktsiooni nimetatakse ioonseks reaktsiooniks?

19. Missugustes tingimustes on ioonsed reaktsioonid pöördumatud?

20. Kirjutage molekulaarsel ja ioonsel kujul raskemetalli hüdroksüüdi saamise võrrand. Mis põhjustab sel juhul reaktsiooni pöördumatust?

21. Kirjutage molekulaarsel ja ioonsel kujul lenduva happe saamise võrrand tema sooladest. Mis põhjustab sel juhul reaktsiooni pöördumatust?

22. Kirjutage molekulaarsel ja ioonsel kujul kloriid-ioonide ja sulfaat-ioonide avastamise reaktsioonide võrrandid. Mis põhjustab sel juhul reaktsiooni pöördumatust?

23. Kirjutage molekulaarsel ja ioonsel kujul neutraliseerimisreaktsiooni võrrand. Mis põhjustab sel juhul reaktsiooni pöördumatust?

24. Nimetage, missugustel allpool toodud juhtudel tuleb kasutada lahjendatud ja missugustel juhtudel kontsentreeritud happeid ning mispärast:

a) Vesiniku saamisel väävelhappest tema reageerimisel tsingiga.

b) Vääveldioksüüdi saamisel väävelhappe reageerimisel vasega.

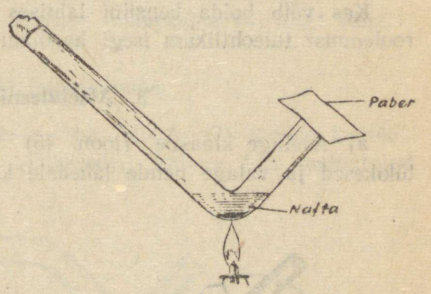
Missugusel nimetatud juhul toimub reaktsioon ioonide vahel ja missugusel juhul molekulide vahel?

Demonstratsioonid ja laboratoorsed tööd.

I. Laboratoorsed tööd teemal «Süsivesinikud».

1. Nafta destilleerimine.

Valage painutatud torru 5 kuni 6 tilka naftat (joon. 43). Soojendage seda ja katke toru lühema põlviku ava tükikese valge paberiga. Soojendamisel tekkinud lenduvate ainete aurud kondenseeruvad külmal paberil ja annavad sellel pleki. Kui plekk muutub hästinähtavaks, võtke paber ära ja asendage uuega. Nii toimige ka edasi. Madalal temperatuuril keevate nafta kooste-osade aurumise järel vedeliku temperatuur tõuseb ja lenduvad järjest kõrgemal temperatuuril keevad ained.



Joon. 43. Nafta destilleerimine (lihtsustatud katse).

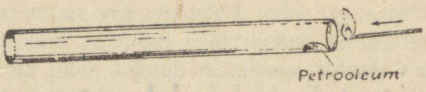
Jälgige plekkide kadumist paberilt vedeliku aurumise tõttu ja märkige ära, missuguse aja jooksul see toimub.

Kõige kiiremini kaovad madalal temperatuuril keevate fraktsioonide (bensiini) plekid ja kõige kauemini püsivad petrooleumi plekid. Esimeste keemistemperatuur on kuni 150°, teistel 150 kuni 300°.

Kui paberil ei teki enam plekke, kuigi keemine jätkub, siis on kõik madalamatel temperatuuridel keevad kooste-osad aurunud. Lõpetage siis soojendamine ja vaadelge torru jäänud jääki. See on kõrge keemistemperatuuriga nafta kooste-osade segu.

2. Naftast saadavate ainete omadused.

a) Paigutage valgele paberilehele bensiini ja petrooleumi tilgad ja pange tähele, missuguse aja jooksul kummalgi juhul kaob tilga jälg. Võrrelge seda aega nafta destilleerimisel saadud andmetega.



Joon. 44. Petrooleumi ja bensiini süttivuse võrdlus.

b) Võtke sirge toru otsaga (joon. 44) tilk petrooleumi ja viige kiiresti sellesse tilgasse põleva tiku ots, nagu on kujutatud joonisel. Tikk kustub ja petrooleum ei sütti.

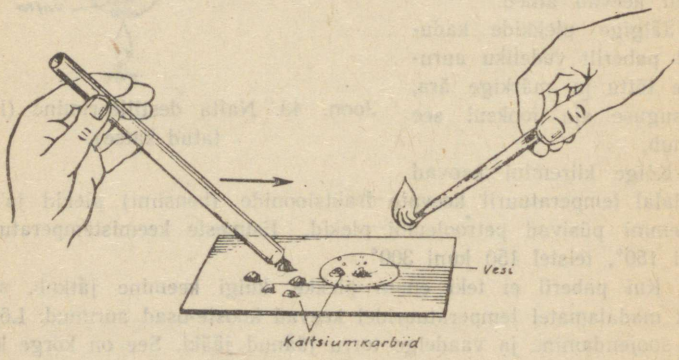
Korrake sama, võttes petrooleumi asemel bensiini (bensiini nõu korgistage ja asetage kaugemale); bensiin torus süttib otsekohe.

Korrake katse petrooleumiga, enne aga soojendage petrooleumi tilka kergelt, hoides teda kõrgel leegi kohal. 30° kuni 40°-ni soojendatud petrooleum süttib temasse viidud põlevast tikust.

Kas võib hoida bensiini lahtises nõus? Mispärast on bensiin petrooleumist tuleohtlikum isegi harilikul temperatuuril?

3. Atsetüleeni saamine.

a) Asetage klaasile (joon. 45) tikupea suurused kaltsiumkarbiidi tükikesed ja valage nende lähedale klaasile tilk vett. Võtke ühte kätte



Joon. 45. Atsetüleeni saamine (katse vee tilgas).

põlev tikk ja teise kätte klaaspulk, mille abil nihutage kaltsiumkarbiidi tükike vette. Tekkiv gaas süüdake kohe tikuga (reaktsiooni võrrand). Pange tähele leegi heledust ja tahma tekkimist (reaktsiooni võrrand).



Joon. 46. Atsetüleeni saamine (katse klaastorus).

b) Koostage seadis, nagu on kujutatud joonisel 46. Asetage painutatud torusse tükike kaltsiumkarbiidi. Valage selle toru teise põlvikusse 5 kuni 6 tilka broomvett. Valage teise toru põlvikusse roosat kaaliumpermanganaadi lahust, mis on hapustatud väävelhappega. Ühendage mõlemad torud kummitoru tükiga. Lisage kaltsiumkarbiidi sisaldavasse toru põlvikusse 3 kuni 5 tilka vett. Sulgege toru ruttu paberist korgiga. Jälgige broomvee ja kaaliumpermanganaadi lahuse valastumist.

Katse lõppemisel viige toruke otsekohe tõmbekappi või toast välja.

4. Kautšuki lagundamine.

Asetage painutatud toru sirgesse ossa (joon. 47) mõned kautšuki tükikesed (võib võtta kummitoru tükikesed). Valage toru painutatud



Joon. 47. Kautšuki lagundamine soojendamisel.

ossa kuni läbipääsu sulgemiseni broomvett või väävelhappega hapustatud kaaliumpermanganaadi lahust. Sulgege toru sirge osa ava tihedalt paberist korgiga ja soojendage kummit. Jälgige kummi lagunemist ja

gaasiliste ning vedelate ainete tekkimist. Jälgige vedeliku valastumist. Missugusele lagunemisproduktide omadusele viitab broomvee (või kaaliumpermanganaadi lahuse) valastumine? Missuguste ühendite hulka kuuluvad saadud ained?

5. Bensooli ja selle homoloogidega tutvumine.

Asetage paberitükikesele tilk bensooli, toluooli ja ksülooli. Nuusutage neid tilku ja pange tähele lõhna erinevust. Võrrelge nende aurumise kiirust pleki kadumise kiiruse järgi paberilt.

6. Bensooli ja selle homoloogide keemilised omadused.

Teostage katsed katseklaasis või painutatud torus.

Katsete teostamisel katseklaasis võtke reaktiive 1 ml, kõik muu teostage nii, nagu on kirjeldatud allpool.

a) Asetage painutatud torusse (joon. 27a) 1 kuni 2 tilka bensooli ja 5—6 tilka broomvett. Loksutage vedelik segamini ja andke talle aega selguda. Pange tähele broomi lahustumist bensoolis ja reaktsiooni puudumist nende vahel.

b) Asetage painutatud torusse 2—3 tilka bensooli ja 3—5 tilka väävelhappega hapustatud roosa värvusega kaaliumpermanganaadi lahust. Loksutage vedelik segamini ja pange tähele reaktsiooni puudumist. Bensool ei reageeri kaaliumpermanganaadiga ei külmalt ega soojendamisel.

c) Korrake sama katse toluooliga ja selle järel ksülooliga. Pange tähele kaaliumpermanganaadi värvuse kiiret kadumist, mis viitab bensooli homoloogide kergele oksüdeerumisele, erinevalt bensoolist enesest.

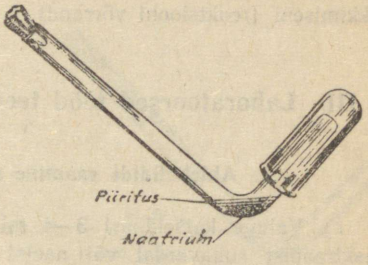
II. Laboratoorsed tööd teemal «Alkoholid».

1. Alkoholaatide saamine.

a) Valage painutatud torusse (joon. 48) 2—3 tilka metüül- või etüülalkoholi (või katseklaasi 1 ml); pange alkoholisse tükike (3—4 tikupea suurune) naatriumi. Sulgege katse juures toru pikem põlvik tihedalt paberist korgiga ja koguge katseklaasi toru teisest otsast väljuv vesinik (reaktsiooni võrrand). Selle järel süüdake ta torust väljumisel. Kui reaktsioon lõpeb, kõrvaldage traadikesega liigne naatrium (kui naatriumi

oli vähe, lisandage teda). Vaadelge torukeses (või katseklaasis) tekkinud naatriumalkoholaati (naatrium-metülaati või -etülaati).

Lisage alkoholaadile vett ja veenduge, et alkoholaat laguneb, tekitades leelist; selle tõestamiseks niisutage saadud lahusega puhast lakmus- või fenoolftaleiinpaberit.



Joon. 48. Alkoholaadi saamine.

b) Asetage painutatud torusse üks tilk sinist vasksulfaadi lahust, lisage torusse 5—6 tilka leelise lahust. Lisage väljalangenud helesinisele vask(II)hüdroksüüdile veidi glütseriini. Loksutage vedelikku; tekkinud vask(II)hüdroksüüd lahustub glütseriinis, mille juures tekib sinise värvusega vaskglütseraat (reaktsiooni võrrand). Kui vaskglütseraati ei teki, siis lisage veel leelist ja glütseriini.

2. Fenooli lahustuvus vees.

Asetage katseklaasi veidi fenooli (poole hernetera suuruses) ja lisandage 1—2 ml vett. Loksutage ja vaadelge saadud sogast vedelikku (emulsiooni). Pange tähele fenooli halba lahustuvust vees. Soojendage vedelikku kuni täieliku selginemiseni, s. t. fenooli täieliku lahustumiseni; laske lahus jahtuda ja jälgige fenooli uuesti-eraldumist lahusest (vedeliku sogastumist). Seletage seda nähtust. Säilitage vedelik järgmiseks katseks.

3. Naatriumfenolaadi saamine.

Lisage eelmise katse juures saadud fenooli emulsioonile vees 1—2 tilka naatriumhüdroksüüdi lahust ja loksutage. Seletage, miks vedelik muutub otsekohe selgeks. Mis tekib selle reaktsiooni tulemusena (reaktsiooni võrrand)?

Lisage selgele fenolaadi lahusele 2—3 tilka soolhapet ja loksutage vedelikku. Seletage, miks vedelik sogastub uuesti (reaktsiooni võrrand).

4. Fenooli reaktsioon raud(III)kloriidiga.

Valage katseklaasi või painutatud torusse mõni tilk lahjendatud (2%-list) fenooli lahust ja lisage sinna tilkhaaval raud(III)kloriidi lahust kuni iseloomustava violetse värvuse ilmumiseni.

5. Tribroomfenooli saamine.

Valage katseklaasi või painutatud torusse mõni tilk 2%-list fenooli lahust ja lisage broomvett tilkhaaval kuni tribroomfenooli valge sademe tekkimiseni (reaktsiooni võrrand).

III. Laboratoorsed tööd teemal «Aldehüüdid ja happed».

1. Aldehüüdide saamine alkoholide oksüdeerumisel.

a) Valage katseklaasi 3—4 ml metüülalkoholi. Keerake peenikesest vasktraadist sukavardal või naelal spiraal. Ajage see spiraal tuliseks ja pistke ta ruttu metüülalkoholisse.

Nuusutage tekkivat gaasi; tema terav lõhn tõestab formaldehüüdi tekkimist (reaktsiooni võrrand).

b) Korrake sama katse etüülalkoholiga (reaktsiooni võrrand).

2. Aldehüüdide oksüdeerumine.

a) Valmistage hõbeda ammoniakaalne lahus. Valage selleks katseklaasi veidi 5%-list hõbenitraadi lahust ja 2%-list ammoniaagi lahust; kui tekib sade, siis lahustage see ammoniaagi ülehulgas.

b) Keetke katseklaasi valatud lahjendatud leelise lahuses pika klaastoru ots, peske ta hästi veega ja kuivatage väljastpoolt puhta lapiga.

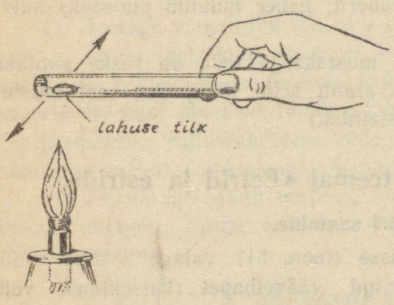
Asetage selle toru otsasse tilk segu (joon. 49), mis on valmistatud 3—4 ml hõbeda ammoniakaalsest lahusest ja 1—2 ml formaliinist (40%-line formaldehüüdi lahus). Soojendage seda tilka, hoides toru kõrgel leegi kohal. Jälgige lahuse tumenemist eralduva hõbeda tõttu (reaktsiooni võrrand). Klaasil, kus toru oli küllaldaselt puhas, tekib läikiv hõbepeegel.

Seda katset võib läbi viia ka katseklaasis, milles keedeti leelist. Leelise lahus valatakse välja ja katseklaas pestakse hoolikalt veega. Selle järel valatakse temasse 1 ml nimetatud segu ja edasi toimitakse samuti, nagu eespool oli kirjeldatud.

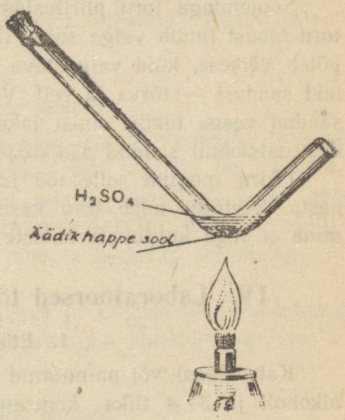
b) Teostage järgmine katse painutatud torus (või katseklaasis, võttes reaktiive 5—10 korda rohkem, kui on allpool märgitud).

Valage torusse 2 tilka formaliini, 2 tilka 2%-list vask(II)sulfaadi (helesinist) lahust ja 2 tilka 10%-list naatriumhüdroksüüdi lahust.

Keetke lahust. Keetmisel oksüdeerub formaldehüüd ja kahevalentne vask redutseerub ühevalentseks, mis eraldub vask(I)oksüüdi (punane sade) näol (reaktsiooni võrrand). Ebaselge reaktsiooni puhul lisandage leelist.



Joon. 49. Vedeliku tilga soojendamine toru otsa sees.



Joon. 50. Äädikhappe saamine tema soolast.

3. Äädikhappe saamine tema soolast.

Asetage katseklaasi või painutatud torusse (joon. 50) veidi naatriumatsetaati ja lisage sellele 2—3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Katke toru ava paberist korgiga. Soojendage nõrgalt.

Nuusutage (ettevaatlikult!) eralduvat gaasi. Tema lõhn tõestab vaba äädikhappe tekkimist (reaktsiooni võrrand).

4. Reaktsioonid atsetaatidega.

a) Valage katseklaasi veidi kontsentreeritud naatriumatsetaadi lahust ja 1 tilk hõbenitraadi lahust. Reaktsiooni tulemusena sadestub hõbeatsetaat (reaktsiooni võrrand).

b) Valage katseklaasi veidi naatriumatsetaadi lahjendatud lahust ja lisage sinna 1—2 tilka raud(III)kloriidi lahust. Tekkiv punane värvus viitab raudatsetaadi tekkimisele (reaktsiooni võrrand).

5. Puidu kuivdestillatsioon.

Asetage sirgesse (joon. 16,C) või kahekordselt painutatud (joon. 16,B) torusse pirrutükikesi pikkusega 2—3 cm (pirrud peavad olema tihedalt torusse asetatud). Sulgege toru üks ots.

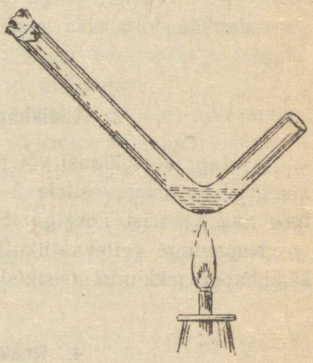
Soojendage toru piirituslambi leegis ja jälgige torus toimuvat. Kui toru otsast ilmub valge suits, lähendage talle tuli. Saadav valgustusgaas põleb väikese, kuid valgustava leegiga. Vaadelge torus kogunenud vedelaid saadusi — tõrva ja vett. Viige need saadused üle klaasile; niisutage saadud veega tükike sinist lakmuspaberit; paber muutub punaseks kuivdestillatsioonil saadud äädikhappest.

(Toru muutub selle töö juures mustaks ja teda on raske puhtaks pesta. Seetõttu tuleb toru kasutada ainult selle töö jaoks, sest mustumine ei sega korduvate katsete teostamist.)

IV. Laboratoorsed tööd teemal «Eetrid ja estrid».

1. Etüüleetri saamine.

Katseklaasi või painutatud torusse (joon. 51) valage 3 tilka etüülalkoholi ja 3—4 tilka kontsentreeritud väävelhapet (katseklaasi võib aineid võtta 5 korda rohkem). Soojendage ettevaatlikult vedelikku kõrgel leegi kohal, kogu aeg teda loksutades.



Joon. 51. Vedeliku soojendamine painutatud torus.

Kui tekivad gaasimullikesed, siis kõrvaldage tuli ja nuusutage gaasi katseklaasi ava või painutatud toru lühema põlviku ava kohal (olles sulgenud pikema põlviku ava sõrme või paberist korgiga). Iseloomulik lõhn tõestab eetri tekkimist (reaktsiooni võrrand).

2. Etüülatsetaadi saamine.

Valage katseklaasi 1 ml etüülalkoholi ja niisama palju 80%-list äädikhapet ning 1,5 ml kontsentreeritud väävelhapet. Keetke segu 3—5 minuti jooksul. Pärast jahtumist lisandage 1 ml keedusoola küllastatud lahust. Tekkinud ester koguneb vedelike ülemisse kihti (reaktsiooni võrrand). Pange tähele tema lõhna.

3. Isoamüülatsetaadi saamine.

Valage katseklaasi 2 ml isoamüülalkoholi, niisama palju äädikhapet ja 1 ml kontsentreeritud väävelhapet. Soojendage segu kuni vedeliku kollaseks muutumiseni. Pärast jahtumist lisandage 1 ml vett. Tekkinud ester koguneb vedeliku ülemisse kihti (reaktsiooni võrrand). Pange tähele selle lõhna, mis sarnaneb pirni lõhnaga.

4. Steariinhappe soolade saamine.

a) Asetage väike tükk steariini katseklaasi, lisage sellele 10—15 tilka vett ja soojendage kuni steariini sulamiseni. Kui steariin on sulanud, lisandage tilkhaaval naatriumhüdroksüüdi lahust, vedelikku kogu aeg loksutades, kuni steariini täieliku lahustumiseni. Seejärel lisage kristallilist keedusoola küllastumiseni. Vedeliku pinnale kerkivad seebihelbed — naatriumstearaat (reaktsiooni võrrand).

b) Valmistage, nagu eespool, seebi lahus ja keedusoola lisandamata lisage lubjavett. Põhja sadestub vees lahustumatu kaltsiumseep (reaktsiooni võrrand).

5. Rasvhapete saamine seebist.

Valage katseklaasi 1—2 ml 0,5%-list seebi lahust vees (tükike seepi lahustatakse destilleeritud või keedetud vees). Lisandage lahusele 2—3 tilka soolhapet ja loksutage. Laske seista. Pinnale kerkivad tahked rasvhapped, mis kuuluvad seebi koostisse (reaktsiooni võrrand).

6. Lahustumatu seebi saamine.

1. Valage katseklaasi veidi seebi lahust ja lisage 2—3 tilka kaltsiumkloriidi lahust. Sadestuvad lahustumatud rasvhapete kaltsiumi soolad (reaktsiooni võrrand).

2. Korrake katse, võttes kaltsiumkloriidi asemel seatinaatsetaadi lahuse. Sademesse siirduvad rasvhapete seatina soolad (reaktsiooni võrrand), mida kasutatakse plaastrite valmistamiseks arstiteaduses.

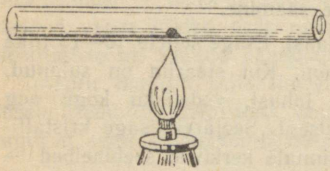
V. Laboratoorsed tööd teemal «Süsivesikud».

1. Süsivesikute lagunemine soojendamisel.

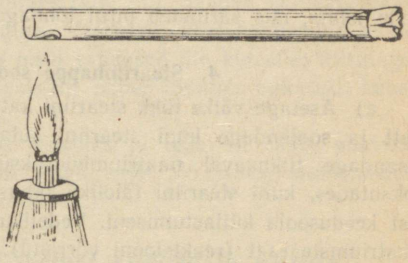
Asetage sirgesse klaastorusse või katseklaasi veidi suhkrut ja soojendage (joon. 52). Mis toimub? Korrake katset tärklisega ja vatitükiga.

2. Aldehüüdrühma avastamine glükoosi molekulis.

1. Valage painutatud torusse (joon. 51) 2 tilka vasksulfaadi lahjendatud lahust ja 2 tilka glükoosi kontsentreeritud lahust. (Kui katset teostatakse katseklaasis, siis võtke lahuseid 5 korda rohkem.)



Joon. 52. Aine soojendamine sirge toru keskkohal.



Joon. 53. Vedeliku soojendamine sirge toru otsal.

Ajage vedelik keema. Lisage keevale vedelikule pipetiga mõni tilk 10%-list naatriumhüdroksüüdi lahust; otsekohe sadeneb põhja punane vask(I)oksüüdi sade. Andke selle nähtuse seletus.

2. Soojendage katseklaasis või hästi puhtaks pestud klaastoru otsal (joon. 53) veidi lahust, mis eelnevalt on valmistatud 3—4 tilga ammoniakaalse hõbeda lahuse (vaata töö III-2a, lk. 184) ja 1—2 tilga 1%-lise glükoosi lahuse segamisel. Pärast soojendamist vedelik muutub mustaks väljasadenevast hõbedast. Kui klaas oli puhas, siis hõbe katab selle läikiva peeglina.

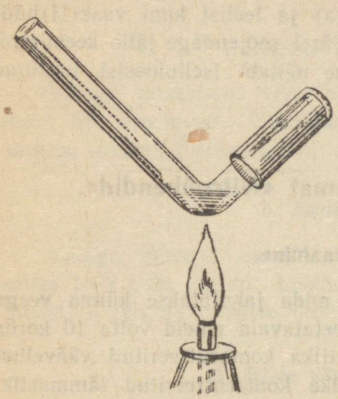
Mida tõestavad need katsed? Missugune funktsionaalne rühm on glükoosi molekulis?

3. Peedisuhkru keemilised omadused.

1. a) Korrake peedisuhkruga sama katse, mille tegite glükoosiga (vase redutseerimine). Veenduge, et peedisuhkur ei anna seda reaktsiooni.

b) Asetage hoolikalt puhtaks pestud katseklaasi veidi suhkrut ja soojendage kuni tema pruunistumiseni (karamelli tekkimiseni). Seejärel laske vedelik jahtuda ja lisage veidi vett. Soojendage kuni karamell on lahustunud ja sellele järgnevalt korrake karamelli lahusega vase redutseerimise katse. Reaktsioon on samasugune nagu glükoosiga. Seletage, mispärast.

2. Valage katseklaasi või painutatud torusse (joon. 54) 2 tilka (katse teostamisel katseklaasis võtke kümme korda rohkem) kontsentreeritud suhkru lahust, lisandage 2 tilka väävelhappe või soolhappe lahust ja keetke 3—5 minutit (asetades toru lühemale põlvikule kaitseks katseklaasi). Pärast seda lisage 1 tilk vask(II)-sulfaadi lahust ja leelist vask(II)hüdroksüüdi täieliku sadestumiseni. Kui punase vask(I)oksüüdi sade ei teki otsekohe, siis soojendage vedelikku uuesti keemiseni. Millele viitab vask-(I)oksüüdi tekkimine? Missugused muudatused toimusid peedisuhkruga happe toimel?



Joon. 54. Vedeliku soojendamine painutatud torus ühes kaitse-klaasiga.

4. Tärklise keemilised omadused.

a) Asetage katseklaasi veidi eelnevalt valmistatud tärklise kliistrit ja tilk veega lahjendatud joodtinktuuri (helekollase värvusega). Otsekohe ilmub tärklist iseloomustav sinine värvus.

b) Valage katseklaasi või painutatud torusse (joon. 54) 3—4 tilka (katse teostamisel katseklaasis kümme korda rohkem) tärklise kliistrit, lisandage 1—2 tilka väävelhappe lahust ja keetke 5—6 minutit. Laske vedelikul jahtuda ja viige üks tilk klaasile. Lisandage sellele tilk joodi lahust. Sinise värvuse puudumine näitab uue aine tekkimist, mis ei anna joodiga värvuse reaktsiooni.

Lisage torusse jäänud vedelikule tilk vask(II)sulfaadi ja leelise lahust kuni vask(II)hüdroksüüdi täieliku sadestumiseni. Soojendage vedelikku keemiseni, asetades toru lühemale põlvikule katseklaasi, nagu on kujutatud joonisel 54. Punase vask(I)oksüüdi sademe tekkimine osutab glükoosi olemasolule, mis tekkis tärklise hüdrolüüsi tulemusena (reaktsiooni võrrand).

5. Tselluloosi hüdrolüüs.

Asetage klaasile tükike filtripaberit suurusega 1—2 mm² ja sellele tilk kontsentreeritud väävelhapet. Hõõruge see klaaspulgaga laiali mööda paberit, nii et paber muutuks happes pudruks, ja kandke saadud puder

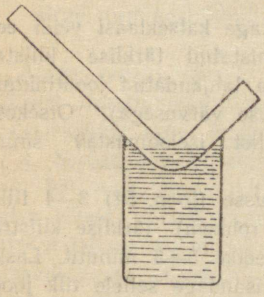
katseklaasi üle. Valage seejärel juurde 1 ml vett ja keetke vedelikku 5 minutit, kogu aeg loksutades.

Seejärel lisage vedelikule 5 tilka tugevasti lahjendatud vask(II)-sulfaadi lahust (nõrgalt sinise värvusega) ja leelist kuni vask(II)hüdroksüüdi täieliku väljalangemiseni, selle järel soojendage jälle keemiseni. Punase vask(I)oksüüdi sademe tekkimine näitab tselluloosist tekkinud glükoosi olemasolu (reaktsiooni võrrand).

VI. Laboratoorsed tööd teemal «Nitroühendid».

1. Nitrobensooli saamine.

Katseklaasi või painutatud torusse, mida jahutatakse külma veega (joon. 55), valage (katseklaasi tuleb nimetatavaid aineid võtta 10 korda rohkem) 4 tilka kontsentreeritud väävelhapet ja 2 tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Segage nad loksutamisega ja lisandage 2 tilka bensooli. Loksutage vedelikke kuni bensooli täieliku lahustumiseni.



Joon. 55. Nitrobensooli saamine.

Soojendage nõrgalt, siis lisandage 3—4 tilka vett. Loksutage vedelikku ja laske tal seista. Pange tähele mõrumandli lõhna, mis iseloomustab nitrobensooli. Viimane koguneb väikeste tilkadena põhjas (reaktsiooni võrrand).

2. Pikriinhappe saamine.

Valage katseklaasi või painutatud torusse 8 tilka eelnevalt valmistatud lämmastikhappe lahust (5 osa lämmastikhapet ja 2 osa vett) ja lisage sellele 1—2 tilka fenooli lahust. Soojendage vedelikku, kogu aeg loksutades. Kollase värvuse tekkimine osutub trinitrofenooli (pikriinhappe) tekkimisele (reaktsiooni võrrand).

3. Soolhapu aniliini saamine ja aniliini eraldamine.

a) Valage katseklaasi 1 ml kontsentreeritud soolhapet ja 0,5 ml aniliini. Laske soojenenud segu jahtuda. Jälgige soolhapu aniliini kristallide tekkimist (reaktsiooni võrrand) vedeliku jahtumisel.

b) Valage liigne vedelik kristallidelt ja lisage veidi vett nende lahustamiseks. Lisage seejärel, kogu aeg loksutades, tilkhaaval leelist ülehulgas. Jälgige vaba aniliini eraldumist (reaktsiooni võrrand).

4. Aniliini reaktsioon broomiga.

Valage katseklaasi veidi aniliini küllastatud vesilahust ja lisandage mõni tilk broomvett. Loksutage vedelikku ja jälgige tribroomaniliini sademe tekkimist (reaktsiooni võrrand).

5. Aniliini oksüdeerumine.

Valage veerand katseklaasi lahjendatud väävelhapet ja lahustage selles 1—2 tilka aniliini. Lisandage saadud vedelikule kaaliumdikromaadi lahust ja jälgige rohelise (või sinise või musta) sademe tekkimist.

6. Riide värvimine aniliinvärviga.

Keetke tükike linast riiet vees väikese hulga soodaga ja peske hästi läbi. Valage kolbi 100 ml vett ja lahustage selles 1 g kaaliumdikromaati. Seejärel lisage vedelikku 0,5 ml väävelhapet, niisama palju soolhapet, 0,5 ml aniliini ja loksutage segamini. Saadud vedelikku asetage riie ja soojendage keemiseni. Võtke riidetükk välja, loputage veega ja kuivatage. Veenduge saadud musta värvuse kindluses.

VII. Laboratoorsed tööd teemal «Valgud».

1. Lämmastiku ja väävli kindlakstegemine valkudes.

1. Asetage katseklaasi umbes 1 ml veega lahjendamata munavalget ja umbes 1 g tahket naatriumhüdroksüüdi. Soojendage ettevaatlikult (ärge hoidke katseklaasi ava kellegi näo poole).

Katke ava veega niisutatud punase lakmuspaberiga. Täheldage selle siniseks muutumist, mis viitab ammoniaagi tekkimisele. Veenduge selles ka lõhna nuusutades.

2. Laske katseklaasil jahtuda ja lisandage 1—2 ml vett. Loksutage vedelik läbi ja lisandage sellesse veel mõni tilk mingi seatina soola lahust. Otsekohe tekib must sade. Kui munavalget oli võetud vähe, siis vedelik ainult tumeneb tekkinud seatinasulfiidi tõttu.

2. Munavalge lahuse valmistamine.

Lööge muna koor ettevaatlikult katki ja kollast vigastamata valage munavalge klaasi. Lisage sinna 1/2 klaasi vett, lisandage veidi keedusoola noaotsaga ja segage kõik hästi läbi.

Pange tähele, et lahus on veidi sogane. Millega seda seletada?

3. Keedusoola mõju munavalge lahusele.

1. Tehke kindlaks, kuidas mõjub munavalge lahusele kontsentreeritud keedusoola lahus. Valage selleks katseklaasi 1—2 ml valmistatud munavalge lahust ja lisandage kuni poole katseklaasini küllastatud keedusoola lahust. Loksutage vedelikku ja pange tähele märgatava sogasuse tekkimist.

2. Valage teise katseklaasi veidi saadud sogast vedelikku ja lisage peaaegu suudmeni puhast vett. Loksutage vedelikud segamini ja jälgige sogasuse kadumist (kuigi mitte täielikult).

4. Raskete metallide soolade mõju munavalge lahusele.

Valage katseklaasi kuni kolmandikuni munavalge lahust ja lisage sellele veidi vask(II)sulfaadi või seatina-atsetaadi lahust. Jälgige munavalge helbetaolise sademe tekkimist.

Katsuge lahustada tekkinud sadet suures hulgas vees. Selleks kandke seda koos vedelikuga üle kolbi ja lisage vett juurde. Kas toimub sademe lahustumine?

5. Soojendamise mõju munavalgele.

Valage veidi munavalge lahust katseklaasi (3—5 ml) ja soojendage aeglaselt piiritusleegil. Jälgige vedelikuga toimuvaid muudatusi. Kui tekivad helbed, katkestage soojendamine. Kas on vaja munavalge sadestamiseks vedelikku soojendada kuni keemiseni?

Katsuge lahustada tekkinud sade vett juurde lisades. Kas ta lahustub? Kuidas nimetada seda reaktsiooni — pöörduvaks või pöördumatuks?

6. Valkude värvusreaktsioon.

Biureet-reaktsioon. Valage veidi munavalge lahust (5—6 ml) katseklaasi, lisandage sellele sama maht 10%-list kaaliumhüdroksüüdi või naatriumhüdroksüüdi lahust ja korralikult loksutage läbi. Pärast seda

lisage 2—3 tilka 3%-list vask(II)sulfaadi lahust ja soojendage nõrgalt (mitte keema lasta, sest siis katse ei õnnestu). Violetse värvuse tekkimine näitab valgu olemasolu.

Ksantoproteiin-reaktsioon. Valage veidi munavalge lahust (1—2 ml) katseklaasi, lisandage sellele mahu järgi 10 korda vähem kontsentreeritud lämmastikhapet ja soojendage nõrgalt. Jälgige kollase sademe tekkimist.

Laske lahus jahtuda ja lisandage ammoniaagi lahust kuni leelisese reaktsioonini. Jälgige kollase värvuse muutumist oranžiks.

7. Valkude kindlaksmääramine toitainetes.

1. Keetke katseklaasis vähese veega tükikest liha ja tehke lahuses kindlaks valgu olemasolu biureet-reaktsiooni abil.

2. Keetke katseklaasis veidi juukseid leelise lahuses (ettevaatlikult) kuni nende lahustumiseni ja avastage valgud eespool kirjeldatud reaktsiooni abil.

VIII. Laboratoorsed tööd teemal «Perioodilisuse seadus ja elementide perioodiline süsteem».

1. Elementide ja nende ühendite omaduste võrdlemine Mendelejevi tabeli ridades.

1. Võrrelge III rea metallide — magneesiumi ja alumiiniumi hüdroksüüdide omadusi.

Toimetage katsed katseklaasis, võttes allpool nimetatud reaktiive 1/2—1 ml.

a) Valage kahte katseklaasi mingisuguse magneesiumi soola lahus ja lisandage kummassegi katseklaasi tilkhaaval (1—2%) leelise lahust kuni magneesiumhüdroksüüdi sadestumiseni (reaktsiooni võrrand).

Valage seejärel ühte katseklaasi sadestunud magneesiumhüdroksüüdiga 1—2 ml **hapet**, teise katseklaasi — **leelise** lahust. Pange tähele magneesiumhüdroksüüdi kiiret ja täielikku lahustumist happes ja magneesiumi soola tekkimist (reaktsiooni võrrand) ning magneesiumhüdroksüüdi mittereageerimist leelisega.

Missuguseid omadusi avaldab magneesiumhüdroksüüd, kui ta reageerib happega ja ei reageeri leelisega?

b) Toimetage alumiiniumi soolaga magneesiumi soola osas kirjeldatud katse.

Valage kahte katseklaasi 2—3 ml mingisuguse alumiiniumi soola lahust, näiteks alumiiniumsulfaadi lahust, ja lisandage kummassegi katseklaasi tilkhaaval lahjendatud (1—2%) leelise lahust kuni sülditaolise poolläbipaistva alumiiniumhüdroksüüdi sademe tekkimiseni (reaktsiooni võrrand).

Lisandage esimesse katseklaasi veel leelist ja loksutage vedelikku; pange tähele sademe lahustumist leelise ülehulgas aluminaadi tekkimisel (reaktsiooni võrrand). Kui sade ei lahustu, lisandage veel leelist.

Valage teise katseklaasi veidi hapet. Loksutage vedelikku ja pange tähele sademe lahustumist alumiiniumi soola tekkimise tõttu (reaktsiooni võrrand).

Missuguseid omadusi avaldab alumiiniumhüdroksüüd, kui ta reageerib a) leelisega, b) happega? Kuidas nimetatakse selliseid aineid?

Missugused omadused avalduvad alumiiniumhüdroksüüdis (suure aatomkaaluga element) ja mis puuduvad magneesiumhüdroksüüdil (väiksema aatomkaaluga element)?

2. Võrrelge III rea mittemetallide — väävli ja kloori vesinikühendite püsivust.

Valage ühte katseklaasi veidi väävelvesinikvett, teise katseklaasi veidi soolhapet. Lisandage kummassegi katseklaasi 1—2 tilka joodi lahust kaaliumjodiidis.

Pange tähele joodi valastumist väävelvesinikveega katseklaasis ja vaba väävli eraldumist selles valge häguna. Soolhappega katseklaasis ei toimu mingit reaktsiooni ja jood ei valastu.

Katsest selgub, et kloorvesinik on püsiv ühend ja ei oksüdeeru joodvee toimel.

Väävelvesinik on vähem püsiv ühend, joodvesi oksüdeerib teda kergesti veeks ja vabaks väävliks. Kirjutage väävelvesiniku oksüdeerumise reaktsiooni võrrand, liites temaga atomaarse hapniku (viimane eraldub joodveest järgmise võrrandi kohaselt: $J_2 + H_2O = 2HJ + O$).

Missuguste omaduste tugevnemisele viitab kloorvesiniku molekuli suur püsivus?

Kuidas muutuvad elementide metallilised ja mittemetallilised omadused Mendelejevi tabeli ridades vasakult paremale?

2. Elementide ja nende ühendite omaduste võrdlemine Mendelejevi tabeli rühmades.

Asetage katseklaasidesse veidi (herne suuruselt) naatriumkloriidi, naatriumbromiidi ja naatriumjodiidi pulbrit.

Valage igasse katseklaasi 1—2 tilka kontsentreeritud väävelhapet ja pange tähele toimuvat nähtust.

Pöörake tähelepanu kloorvesiniku, broomvesiniku ja joodvesiniku eraldumisele (reaktsiooni võrrandid). Kõik need ained on värvuseta gaasid; kuid pöörake tähelepanu ka sellele, et broomvesinikuga katseklaasis ilmub kollane värvus, mis viitab vaba broomi eraldumisele, mis tekkis väävelhappe oksüdeerival toimel broomvesinikusse. Pange samuti tähele pruuni värvuse ilmumist joodvesinikuga katseklaasis. See viitab vaba joodi tekkimisele väävelhappe oksüdeeriva toime tulemusel joodvesinikusse.

Lähtudes täheldatust järeldage, missugused halogeenvesinikud alluvad kergemini väävelhappe oksüdeerivale toimele. Missugused ühendid on püsivamad ja missugused mittepüsivad?

Missuguste omaduste nõrgenemisele viitab suurema aatomkaaluga halogeenvesinike püsivuse vähenemine?

Kuidas muutuvad elementide metallilised ja mittemetallilised omadused rühmades ülevalt alla, s. t. elementide aatomkaalu tõusu suunas?

IX. Laboratoorsed tööd teemal «Elektrolüütiline dissotsiatsioon».

1. Elektrolüütide dissotsiatsioon vesilahustes.

Lahustage vees allpool loetletud ained ja kirjutage dissotsiatsiooni võrrandid; kirjutage üles nende lahuste värvus ja otsustage igal juhul, missugused ioonid ja kuidas nad on värvunud.

Ained: **happed** — soolhape, lämmastikhape, väävelhape, äädikhape; **hüdroksüüdid** — naatriumhüdroksüüd, kaaliumhüdroksüüd, ammooniumhüdroksüüd; **soolad** — vask(II)kloriid, vask(II)sulfaat, vask(II)nitraat, kaaliumsulfaat, kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$), kaaliumkromaat (K_2CrO_4), kroom(III)sulfaat /$Cr_2(SO_4)_3$/, nikkel(II)sulfaat ($NiSO_4$).

2. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid.

Valage kolme katseklaasi (kuni 1/4) ühesuguse kontsentratsiooniga happeid: esimesse soolhapet, teise väävelhapet, kolmandasse äädikhapet; asetage igasse katseklaasi ühesuurune tsingitükike. Pange tähele vesiniku eraldumise intensiivsust. Missugune seos on elektrolüüdi kanguse ja tema keemilise aktiivsuse vahel? Mida tähendab nõrk ja tugev elektrolüüt?

3. Elektrolüüdi dissotsiatsiooni sõltuvus kontsentratsioonist.

Asetage kahte katseklaasi väike, umbes ühesuurune tsingitükike ja valage esimesse 1 ml kontsentreeritud väävelhapet (98%) ning teise 1 ml lahjendatud väävelhapet (20%). Kumb hapetest reageerib energilisemalt tsingiga? Missuguses neist kahest lahusest sisaldub a) rohkem ioone kui molekule, b) rohkem molekule kui ioone? Mispärast?

Kuidas mõjub dissotsiatsioonile lahuse lahjendamine?

Millest võib järeldada, et lahjendatud hape reageerib alati energilisemalt kui kontsentreeritum hape? Missugustel reaktsioonidel tuleb kasutada a) lahjendatud väävelhapet, b) kontsentreeritud väävelhapet?

4. Ioonsed reaktsioonid.

a) Proovige lakmusega soolhappe, väävelhappe, lämmastikhappe ja äädikhappe lahuseid. Missugune ioon põhjustab lakmuse värvuse muutumist punaseks?

Tehke analoogilised katsed järgmiste aluste — naatriumhüdroksüüdi, kaaliumhüdroksüüdi ja ammooniumhüdroksüüdi lahustega. Missugune ioon põhjustab lakmuse värvuse muutumist siniseks?

b) Valage kolme katseklaasi 1—2 ml baariumkloriidi lahust ja lisandage esimesse katseklaasi veidi lahjendatud väävelhapet, teise naatriumsulfaati, kolmandasse ammooniumsulfaati. Missugune aine sadestub välja kõigis kolmes katseklaasis?

Kirjutage reaktsioonide võrrandid molekulaarsel ja ioonsel kujul. Missugused ioonid võtavad osa nendest reaktsioonidest?

Kas on võimalik sellel katsel baariumkloriidi asendada mõne teise lahustuva baariumi soolaga? Toimetage katse baariumnitraadiga.

c) Valage ühte katseklaasi naatriumkloriidi lahust ja teise soolhapet. Lisandage kummassegi katseklaasi mõni tilk hõbenitraadi lahust.

Vaadelge väljasadestunud hõbekloriidi sadet. Kirjutage reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonsel kujul.

d) Kirjutage järgmiste neutraliseerimisreaktsioonide molekulaarsed ja ioonsed võrrandid:

naatriumhüdroksüüd + soolhape;
kaaliumhüdroksüüd + väävelhape;
ammooniumhüdroksüüd + lämmastikhape.

Milles seisab neutraliseerimisreaktsiooni olemus ioonide seisukohast?

Sisukord.

Lk.

I peatükk.

Orgaanilised ained 3
I. Üldised teatmed 3
II. Küllastatud süsivesinikud. Metaani homoloogiline rida (parafiinid) 13
III. Küllastumata süsivesinikud 22
IV. Tsüklilised süsivesinikud 36
V. Aromaatsed süsivesinikud 36
VI. Kivisöe kuivdestillatsioon 40
VII. Orgaaniliste ühendite klassifikatsioon. Orgaanilised radikaalid ja funktsionaalsed rühmad 43
VIII. Alkoholid 44
IX. Fenoolid 51
X. Aldehüüdid 54
XI. Karboonhapped 59
XII. Puidu kuivdestillatsioon 64
XIII. Alkoholide reageerimine omavahel ja hapetega. Eetrid 67
XIV. Rasvad 70
XV. Mineraalhapete estrid. Nitroglütseriin. Dünamiit . . . 78
XVI. Süsivesikud 79
XVII. Lämmastikku sisaldavad orgaanilised ühendid 91
XVIII. Aniliin 94
XIX. Valgud 97
XX. Lühiülevaade orgaanilise sünteesi edusammudest . . . 104

II peatükk.

Perioodilisuse seadus 109
I. Elementide klassifikatsioon 109
II. Mendelejevi perioodilisuse seadus 112

III peatükk.

Elementide perioodilisuse seadus 118
I. Perioodid ja read 118
II. Elementide rühmad 119
III. Elementide allrühmad 121
IV. Elementide omaduste muutumine rühmades 122
V. Mendelejevi tabeli tähtsus elementide iseloomustavate omaduste määramisel. Tabeli kasutamine 123
VI. Mendelejevi ennustused tol ajal tundmatute elementide olemasolu kohta. Hiljemini avastatud inertsete gaaside koht tabelis 125
VII. Mõningate elementide aatomkaalu parandamine Mendelejevi poolt 128

IV peatükk.

Radioaktiivsus 130

V peatükk.

Aatomi ehitus 136
I. Aatomi kooste-osad 136
II. Aatomi ehitus ja perioodilisuse seadus 140
III. Elementide omaduste sõltuvus aatomite ehitusest . . . 142
IV. Aatomid keemilistes protsessides. Aatomi tuuma ehitus. Isotoobid 148
V. Elementide muundumine 150
VI. Molekulide moodustamine 150

VI peatükk.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 156
I. Lahuste elektrijuhtivus. Elektrolüüs 156
II. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhimised alused 158
III. Elektrolüüsi nähtus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria valguses 159
IV. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria aatomi ehituse kujutluste valguses 162
V. Aluste, hapete ja soolade dissotsiatsioon 163

Lk.

VI. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid 167
VII. Elektrolüütide vahelised keemilised reaktsioonid. Ioonsed reaktsioonid 171

Demonstratsioonid ja laboratoorsed tööd 179
I. Laboratoorsed tööd teemal „Süsivesinikud" 179
II. Laboratoorsed tööd teemal „Alkoholid" 182
III. Laboratoorsed tööd teemal „Aldehüüdid ja happed" . . 184
IV. Laboratoorsed tööd teemal „Eetrid ja estrid" 186
V. Laboratoorsed tööd teemal „Süsivesikud" 187
VI. Laboratoorsed tööd teemal „Nitroühendid" 190
VII. Laboratoorsed tööd teemal „Valgud" 191
VIII. Laboratoorsed tööd teemal „Perioodilisuse seadus ja elementide perioodiline süsteem" 193
IX. Laboratoorsed tööd teemal „Elektrolüütiline dissotsiatsioon" 195

Vastutav toimetaja J. Jakk.
Keeleline toimetaja O. Ojasson.
Tehniline toimetaja I. Rammi.

Ladumisele antud 12. IV 1950. Trükkimisele antud 25. V 1950. Trükiarv 4000. Paber 56×79, 1/16. Trükipoognaid 12,5+3 lisa. Formaadile 60×92 kohaldatud trükipoognaid 10. Arvutuspoognaid 11,84. MB-03339.

Trükikoda „Tartu Kommunist", Tartu, Ülikooli 21/23 Tellimise nr. 1014.

На эстонском языке.

Б. Левченко, М. Иванцова, Н. Соловьев, В. фельдт. Химиа. Учебник для X класса.

Hind rbl. 4.—

Järjekorra number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Valents: positiivne negatiivne	+1	0	+1	+2	+3	+4 −4	+5 −3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4 −4	+5 −3	+6 −2	+7 −1	0
Keemiline märk	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Aatomkaal	1.008	4.0	6.9	9.0	10.8	12.0	14.0	16.0	19.0	20.2	23.0	24.3	27.0	28.0	31.0	32.1	35.5	39.9
Nimetus	Vesinik	Heelium	Liitium	Berüllium	Boor	Süsinik	Lämmastik	Hapnik	Fluor	Neoon	Naatrium	Magneesium	Alumiinium	Räni	Fosfor	Väävel	Kloor	Argoon
Periood	I periood		II periood								III periood							

Järjekorra number	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Valents: positiivne negatiivne	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+3	+2	+2	+1 ja +2	+2	+3	+4	+5 −3	+6 −2	(+7) −1	0
Keemiline märk	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Aatomkaal	39.1	40.1	45.1	47.9	51.0	52.0	54.9	55.8	58.9	58.7	63.6	65.4	69.7	72.6	74.9	79.2	79.9	82.9
Nimetus	Kaalium	Kaltsium	Skandium	Titaan	Vanaadium	Kroom	Mangaan	Raud	Koobalt	Nikkel	Vask	Tsink	Gallium	Germaanium	Arseen	Seleen	Broom	Krüptoon
Periood	IV periood																	
	I osa										II osa							

PERIOODID

väikesed

1	H 1 Vesinik 1.008																He 2 Heelium 4.003
2	Li 3 Liitium 6.940	Be 4 Berüllium 9.02	B 5 Boor 10.28	C 6 Süsinik 12.010	N 7 Lämmastik 14.008	O 8 Hapnik 16.000	F 9 Fluor 19.00										Ne 10 Neoon 20.183
3	Na 11 Naatrium 22.997	Mg 12 Magneesium 24.32	Al 13 Alumiinium 26.97	Si 14 Räni 28.06	P 15 Fosfor 30.98	S 16 Väävel 32.06	Cl 17 Kloor 35.457										Ar 18 Argoon 39.944
	I osa															II osa	
4	K 19 Kaalium 39.096	Ca 20 Kaltsium 40.08	Sc 21 Skandium 45.10	Ti 22 Titaan 47.90	V 23 Vanaadium 50.95	Cr 24 Kroom 52.01	Mn 25 Mangaan 54.93	Fe 26 Raud 55.85	Co 27 Koobalt 58.94	Ni 28 Nikkel 58.69	Cu 29 Vask 63.57	Zn 30 Tsink 65.38	Ga 31 Gallium 69.72	Ge 32 Germaanium 72.60	As 33 Arseen 74.91	Se 34 Seleen 78.96	Br 35 Broom 79.916	Kr 36 Krüptoon 83.7
5	Rb 37 Rubiidium 85.48	Sr 38 Strontsium 87.63	Y 39 Ütrium 88.92	Zr 40 Tsirkoonium 91.22	Nb 41 Nioobium 92.91	Mo 42 Molübdeen 95.95	Tc 43 Tehneetium 99	Ru 44 Ruteenium 101.7	Rh 45 Roodium 102.91	Pd 46 Pallaadium 106.07	Ag 47 Hõbe 107.88	Cd 48 Kadmium 112.41	In 49 Indium 114.76	Sn 50 Tina 118.70	Sb 51 Antimon 121.76	Te 52 Telluur 127.61	J 53 Jood 126.92	Xe 54 Ksenoon 131.3
6	Cs 55 Tseesium 132.91	Ba 56 Baarium 137.36	La 57 Lantaan 138.92	Hf 72 Hafnium 178.6	Ta 73 Tantaal 180.88	W 74 Volfram 183.92	Re 75 Reenium 186.31	Os 76 Osmium 190.2	Ir 77 Iridium 193.1	Pt 78 Plaatina 195.23	Au 79 Kuld 197.2	Hg 80 Elavhõbe 200.61	Tl 81 Tallium 204.39	Pb 82 Seatina 207.21	Bi 83 Vismut 209.00	Po 84 Poloonium (210)	At 85 Astatinum 211	Rn 86 Radoon 222
7	Fr 87 Frantsium 223	Ra 88 Raadium 226.05	Ac 89 Aktiinium (227)	Th 90 Toorium 232.12	Pa 91 Protaktiinium 231	U 92 Uraan 238.07												

suured

Elementide tabeli koostamine. Ülevalt — aatomkaalu tõusu järjekorras paigutatud elemendid (rida on lõpetamata). Iga elemendi kohta on antud tema nimetus, keemiline sümbol, aatomkaal, positiivne ja negatiivne valents, elemendi järjekorra number. Rasvaste joontega on tähistatud metallide sümbolid; rasvaste joontega peenjoonest äärisega — metallide sümbolid, milledel on ka mõningad mittemetallide omadused; kahekordse peenjoonega — mittemetallide sümbolid; ühekordse peenjoonega — inertsete gaaside sümbolid; vesinik on eriliselt esile tõstetud, tema sümbol on kujutatud punktide abil.

Alt — elementide rida lahutatud perioodideks, mis asetsevad üksteise all. (Tabeli koostamise algus.)

Aktiivsem mittemetall

Aktiivsem metall

PERIOODID	Read	ELEMENTIDE RÜHMAD I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0	
1	1	H 1 Vesinik 1.008								He 2 Heelium 4.003	1. periood (väike)
2	2	Li 3 Liitium 6.940	Be 4 Berüllium 9.02	B 5 Boor 10.82	C 6 Süsinik 12.010	N 7 Lämmastik 14.008	O 8 Hapnik 16.000	F 9 Fluor 19.00		Ne 10 Neoon 20.183	2. periood (väike)
3	3	Na 11 Naatrium 22.997	Mg 12 Magneesium 24.32	Al 13 Alumiinium 26.97	Si 14 Räni 28.06	P 15 Fosfor 30.98	S 16 Väävel 32.06	Cl 17 Kloor 35.457		Ar 18 Argoon 39.944	3. periood (väike)
4	4	K 19 Kaalium 39.096	Ca 20 Kaltsium 40.08	Sc 21 Skandium 45.10	Ti 22 Titaan 47.90	V 23 Vanaadium 50.95	Cr 24 Kroom 52.01	Mn 25 Mangaan 54.93	Fe 26 Raud 55.85 · Co 27 Koobalt 58.94 · Ni 28 Nikkel 58.69		4. periood (suur) — esimene
	5	29 Vask 63.57 Cu	30 Tsink 65.38 Zn	31 Gallium 69.72 Ga	32 Germaanium 72.60 Ge	33 Arseen 74.91 As	34 Seleen 78.96 Se	35 Broom 79.916 Br		Kr 36 Krüptoon 83.7	4. periood (suur) — teine
5	6	Rb 37 Rubiidium 85.48	Sr 38 Strontsium 87.63	Y 39 Ütrium 88.92	Zr 40 Tsirkoonium 91.22	Nb 41 Nioobium 92.91	Mo 42 Molübdeen 95.95	Tc 43 Tehneetium 99	Ru 44 Ruteenium 101.7 · Rh 45 Roodium 102.91 · Pd 46 Pallaadium 106.7		5. periood (suur) — esimene
	7	47 Hõbe 107.88 Ag	48 Kadmium 112.41 Cd	49 Indium 114.76 In	50 Tina 118.70 Sn	51 Antimon 121.76 Sb	52 Telluur 127.61 Te	53 Jood 126.92 J		Xe 54 Ksenoon 131.3	5. periood (suur) — teine
6	8	Cs 55 Tseesium 132.91	Ba 56 Baarium 137.36	La 57 Lantaan 138.92	Hf 72 Hafnium 178.6	Ta 73 Tantaal 180.88	W 74 Volfram 183.92	Re 75 Reenium 186.31	Os 76 Osmium 190.2 · Ir 77 Iriidium 193.1 · Pt 78 Plaatina 195.23		6. periood (suur) — esimene
	9	79 Kuld 197.2 Au	80 Elavhõbe 200.61 Hg	81 Tallium 204.39 Tl	82 Seatina 207.21 Pb	83 Vismut 209.00 Bi	84 Poloonium (210) Po	85 Astatiinum 211 At		Rn 86 Radoon 222	6. periood (suur) — teine
7	10	Fr 87 Frantsium 223	Ra 88 Raadium 226.05	Ac 89 Aktiinium (227)	Th 90 Toorium 232.12	Pa 91 Protaktiinium 231	U 92 Uraan 238.07				7. periood (suur) — esimene

suurte perioodide osad

Pea-allrühmad

Kõrval-allrühmad

Tabel, mis saadi suurte perioodide teiste osade asetamisel esimeste alla.

Mendelejevi elementide perioodiline süsteem.

Perioodid	Read	ELEMENTIDE RÜHMAD								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
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 Boor 10.82 B	6 Süsinik 12.010 C	7 Lämmastik 14.008 N	8 Hapnik 16.000 O	9 Fluor 19.00 F		10 Ne Neoon 20.183
III	3	11 Na Naatrium 22.997	12 Mg Magneesium 24.32	13 Alumiinium 26.97 Al	14 Räni 28.06 Si	15 Fosfor 30.98 P	16 Väävel 32.066 S	17 Kloor 35.457 Cl		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 Vask 63.57 Cu	30 Tsink 65.38 Zn	31 Gallium 69.72 Ga	32 Germaanium 72.60 Ge	33 Arseen 74.91 As	34 Seleen 78.96 Se	35 Broom 79.916 Br		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 Nioobium 92.91	42 Molübdeen 95.95	43 Tc Tehneetium 99	44 Ru Ruteenium 101.7 / 45 Rh Roodium 102.91 / 46 Pd Pallaadium 106.7	
	7	47 Hõbe 107.88 Ag	48 Kadmium 112.41 Cd	49 Indium 114.76 In	50 Tina 118.70 Sn	51 Antimon 121.76 Sb	52 Telluur 127.61 Te	53 Jood 126.92 J		54 Xe Ksenoon 131.3
VI	8	55 Cs Tseesium 132.91	56 Ba Baarium 137.36	57–71 Lantaniidid	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 Kuld 197.2 Au	80 Elavhõbe 200.61 Hg	81 Tallium 204.39 Tl	82 Seatina 207.21 Pb	83 Vismut 209.00 Bi	84 Poloonium (210) Po	85 Astatiinum 211 At		86 Rn Radoon 222
VII	10	87 Fr Frantsium 223	88 Ra Raadium 226.05	89 Aktiinium (227) Ac	90 Toorium 232.12 Th	91 Protaktiinium (231) Pa	92 Uraan 238.07 U			

Kõrgeimad soolatekitavad oksüüdid

R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

Gaasilised vesinikühendid

RH_4	RH_3	RH_2	RH

Lantaniidid

57 La Lantaan 138.92	58 Ce Tseerium 140.13	59 Pr Praseodüüm 140.92	60 Nd Neodüüm 144.27	61	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 167.20	69 Tu Tullium 169.4	70 Yb Üterbium 173.04	71 Lu Luteetsium 174.99	

Rbl. 4.—

A
A-18496

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00454167 0