

H. KARIK · K. PRINKMAN
V. RATASSEPP

KEEMIA



X-XI

KLASSILE

Perioodid	Read	K e e m i l i s t e e l e				
		I	II	III	IV	V
I	1	H ^{1,00797} ¹ Vesinik				
II	2	Li ^{6,939} ³ Liitium	Be ^{9,0122} ⁴ Berüllium	⁵ 10,811 B Boor	⁶ 12,01115 C Süsinik	⁷ 14,0067 N Lämmastik
III	3	Na ^{22,9898} ¹¹ Naatrium	Mg ^{24,312} ¹² Magneesium	¹³ 26,9815 Al Alumiinium	¹⁴ 28,086 Si Räni	¹⁵ 30,9738 P Fosfor
IV	4	K ^{39,102} ¹⁹ Kaalium	Ca ^{40,08} ²⁰ Kaltsium	Sc ^{44,956} ²¹ Skandium	Ti ^{47,90} ²² Titaan	V ^{50,942} ²³ Venaadium
	5	²⁹ 63,54 Cu Vask	³⁰ 65,37 Zn Tsink	³¹ 69,72 Ga Gallium	³² 72,59 Ge Germaanium	³³ 74,9216 As Arseen
V	6	Rb ^{85,47} ³⁷ Rubiidium	Sr ^{87,62} ³⁸ Strontsium	Y ^{88,905} ³⁹ Ütrium	Zr ^{91,22} ⁴⁰ Tsirkoonium	Nb ^{92,906} ⁴¹ Niobium
	7	⁴⁷ 107,870 Ag Hõbe	⁴⁸ 112,40 Cd Kaadmium	⁴⁹ 114,82 In Indium	⁵⁰ 118,69 Sn Tina	⁵¹ 121,75 Sb Antimon
VI	8	Cs ^{132,905} ⁵⁵ Tseesium	Ba ^{137,34} ⁵⁶ Baarium	La* ^{138,91} ⁵⁷ Lantaan	* 58-71 Lanta- nidiid	Ta ^{180,948} ⁷³ Tantaal
	9	⁷⁹ 196,967 Au Kuld	⁸⁰ 200,59 Hg Elavhõbe	⁸¹ 204,37 Tl Tallium		⁸² 207,19 Pb Plii
VII	10	Fr ⁽²²³⁾ ⁸⁷ Frantsium	Ra ⁽²²⁶⁾ ⁸⁸ Raadium	**Ac ⁽²²⁷⁾ ⁸⁹ Aktiinium		
Kõrgeimad soolatekitavad oksiidid		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅
Kõrgeimad gaasilised vesinikuühendid					RH ₄	RH ₃

* L a n t a

58 140,12 Ce Tseerium	59 140,907 Pr Praseodüüm	60 144,24 Nd Neodüüm	61 (147) Pm Promeetium	62 150,35 Sm Samaarium	63 151,96 Eu Euroopium	64 157,25 Gd Gadoliinium
--------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------

** A k t i i n i

Ac ⁸⁹ (227) Aktiinium	Th ⁹⁰ 232,038 Toorium	Pa ⁹¹ (231) Protaktiinium	U ⁹² 238,03 Uraan	Np ⁹³ (237) Neptuunium	Pu ⁹⁴ (242) Plutoonium	Am ⁹⁵ (243) Ameriitsium	Cm ⁹⁶ (247) Küürium
--	--	--	------------------------------------	---	---	--	--------------------------------------

PERIODILISUSE SÜSTEEM

m e n t i d e r ü h m a d

VI	VII	VIII			0
	(H)				² 4,0026 He Heelium
⁸ 15,9994 O Hapnik	⁹ 18,9984 F Fluor				¹⁰ 20,183 Ne Neoon
¹⁶ 32,064 S Väavel	¹⁷ 35,453 Cl Kloor				¹⁸ 39,948 Ar Argoon
²⁴ 51,996 Cr Kroom	²⁵ 54,9380 Mn Mangaan	²⁶ 55,847 Fe Raud	²⁷ 58,9332 Co Kobalt	²⁸ 58,71 Ni Nikkel	
³⁴ 78,96 Se Seleen	³⁵ 79,909 Br Broom				³⁶ 83,80 Kr Kriptoon
⁴² 95,94 Mo Molibdeen	⁴³ (97) Tc Tehneetsium	⁴⁴ 101,07 Ru Ruteenium	⁴⁵ 102,905 Rh Roodium	⁴⁶ 106,4 Pd Pallaadium	
⁵² 127,60 Te Telluur	⁵³ 126,9044 I Jood				⁵⁴ 131,30 Xe Ksenoon
⁷⁴ 183,85 W Volfram	⁷⁵ 186,2 Re Reenium	⁷⁶ 190,2 Os Osmium	⁷⁷ 192,2 Ir Iriidium	⁷⁸ 195,09 Pt Platina	
⁸⁴ (210) Po Polaonium	⁸⁵ (210) At Astaat				⁸⁶ (222) Rn Radoon
RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄			
RH ₂	RH				

n i i d i d

⁶⁵ 158,924 Tb Terbium	⁶⁶ 162,50 Dy Düsproosium	⁶⁷ 164,930 Ho Holmium	⁶⁸ 167,26 Er Erbium	⁶⁹ 168,934 Tm Tuulium	⁷⁰ 173,04 Yb Üterbium	⁷¹ 174,97 Lu Luteetsium
--	---	--	--------------------------------------	--	--	--

u m i r i d a

⁹⁷ (247) Bk Berkeelium	⁹⁸ (248) Cf Kalifornium	⁹⁹ (254) Es Einsteinium	¹⁰⁰ (253) Fm Fermium	¹⁰¹ (256) Md Mendeleevium	¹⁰² (255) No Nobeelium	¹⁰³ Lw Laurentsium
---	--	--	---------------------------------------	--	---	-------------------------------------

A-27503

H. KARIK, K. PRINKMAN, V. RATASSEPP

KEEMIA

X—XI KLASSILE

2. VÄLJAANNE

KIRJASTUS «VALGUS»
TALLINN 1966

Kaane-kujundus: G. Pant

Kinnitatud Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt

2



ARHIIVKOGU

ORGAANILISED AINED JA ORGAANILINE KEEMIA.

Tänapäeval etendab inimese igapäevases elus ja tootmistgevuses järjest suuremat osa orgaaniline keemia. Suhkur, glükoos, mitmesugused lõhnaained, vitamiinid, värv- ja parkained, äädikhape, etüülalkohol, penitsilliin, mitmed ferendid ja hormoonid, tehissiid ja veel loendamatul hulgal aineid — nendeta ei kujuta me endale elu ette. Kaasaegne orgaaniline keemia ei rahuldu aga üksnes looduslikest ainetest saadavate ja neid imiteerivate produktidega (tehissiid jt.). Paljusid toodetavaid materjale ja aineid looduses ei esinegi (keemilised taimekaitsevahendid, sünteetilised kiudained ning vaigud jne.). Kui mõne masina, auto, kosmose-laeva vm. ehitamiseks vajatakse teatud omadustega (tugevus, kergus, vastupidavus kõrgetele või siis madalatele temperatuuridele) materjale, siis sellised materjalid sünteesitakse. Seejuures ei ole oluline, et uuel materjalil oleksid kõik võimalikud head omadused. Peamine on, et ta vastaks neile nõuetele, mis esitatakse loodava masina ühele või teisele detailile. Suurepäraseks näiteks on siin mitmesugused kautšukiliigid. Nii kasutatakse sünteetiliselt saadud butadieenstüroolkautšukit tänu tema suurele tugevusele ja kulumiskindlusele transportöörilintide ning autokummide valmistamiseks. Silikoonkautšuk on aga asendamatu nii madalate kui ka väga kõrgete temperatuuride (-70°C kuni $+400^{\circ}\text{C}$) tingimustes töötavatel masinatel. Muu kõrval on sünteetiliste materjalide saamine võrreldes looduslikega palju produktiivsem ja ökonoomsem. See ei sõltu ilmastikust ega muudest looduslikest tingimustest.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumil kavandatud plaani kohaselt tuleb 1970. aastal toota võrreldes 1963. aastaga 7,5 korda enam keemilisi taimekaitsevahendeid. Plastmasside ning sünteetiliste vaikude tootmine suureneb 6,9 korda ning keemiliste kiudainete tootmine 4,4 korda. Orgaaniline süntees annab tunduva osa meie maa varustamisel vajalike keemiatoodetega.

§ 1. ORGAANILISED JA ANORGAANILISED AINED.

Orgaanilised ained sisaldavad süsinikku. Süsinikuühendite keemiat nimetatakse orgaaniliseks keemiaks.

Nimetus «orgaanilised ained» tuleneb sellest, et nad esinevad looduses taim- ja loomorganismide peamiste koostisosadena. Elutust loodusest pärinevad ained (soolad, kivimid jm.) on saanud aga anorgaaniliste ainete ehk mineraalainete nimetuse.

Süsinikuühenditest ehk orgaanilistest ainetest on igapäevases elus tuntud ja varem õpitud aineteks glükoos ($C_6H_{12}O_6$), roo- ehk peedisuhkur ($C_{12}H_{22}O_{11}$), tärklis [$(C_6H_{10}O_5)_n$], etüülalkohol (C_2H_5OH), glütseriin [$C_3H_5(OH)_3$], mitmesugused rasvad, õlid, valkained jt. (Meenutame, kuidas on võimalik kindlaks teha süsiniku sisaldust orgaanilistes ainetes, näiteks suhkrus.) Mõned lihtsad süsinikuühendid (CO , CO_2 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ jt.) loetakse aga anorgaaniliste ainete hulka.

§ 2. ORGAANILINE KEEMIA — SÜSINIKUÜHENDITE KEEMIA.

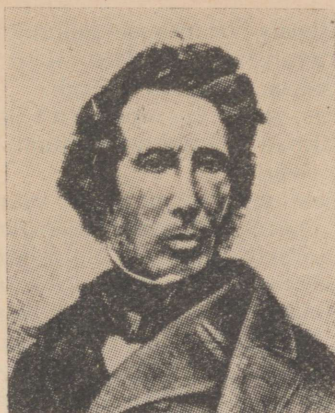
Kuigi orgaanilised ja anorgaanilised ained koosnevad samadest keemilistest elementidest ning esimesi osatakse tänapäeval teistest sünteesida, käsitletakse orgaanilist keemiat eraldi õppeainena. Seda põhjustavad järgmised asjaolud: 1) orgaanilisel keemial on teaduses juba kindlad seaduspärasused, 2) suur osa orgaanilisi aineid saadakse ikkagi taimedest ja loomadest, 3) süsinikuühenditel on teatud iseärasused (keerukas koostis, väiksem termiline püsivus, etendavad tähtsat osa eluprotsessides), 4) süsinikuühendite arv on hiiglasuur (miljoneid), kusjuures neid sünteesitakse iga päev hulgaliselt juurde.

Seepärast osutubki otstarbekaks käsitleda orgaanilisi ühendeid keemia eriharus — orgaanilises keemias ehk süsinikuühendite keemias.

Asjaolu, et kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku, tehti kindlaks juba Lavoisier' poolt. Peale süsiniku kuuluvad orgaaniliste ainete koostisse sõltuvalt ühendeist elemendid vesinik, hapnik, lämmastik, fosfor, väävel, raud jt. Orgaanilised ained koosnevad seega väga väikestest arvust keemilistest elementidest. Orgaaniliste ainete põhilisteks koostisosadeks on aga süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik.

§ 3. IDEALISTLIK ÕPETUS «ELUJÕUST» JA SELLE ALUSETUS.

Paljude sajandite vältel on õpetlased püüdnud kunstlikult valmistada orgaanilisi aineid. See aga ei õnnestunud kaua. Seepärast kujunes arvamus, et tärklis, suhkur, valgud, rasvad ja teised elavast loodusest pärinevad ained võivad tekkida vaid elusorganismides. Ka teadlaste hulgas valitses arvamus, et elav loodus erineb

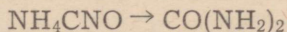


F. Wöhler (1800—1882).

elutust erilise «elujõu» poolest. Sellisel idealistlikul seisukohal oli isegi tuntud rootsi keemik Berzelius. Berzelius kirjutas oma keemia õpikus 1827. aastal, et orgaanilise aine moodustamiseks on vajalik «organismi elujõud» — jõud, mille olemust me ei saa mõista. Selline õpetus keemias ning loodusteaduses kandis nime-tust — vitalism (ladinakeelsest terminist *vis vitalis* — elu-jõud). Vitalismi tõttu jäi orgaanilisi aineid uuriv keemiaharu — orgaaniline keemia — kauaks ummikusse.

Hilisemad uurimused näitasid, et vitalistlik õpetus on väär.

«Elujõu» õpetuse kummutamisel oli erakordselt suure tähtsu-sega saksa keemiku Wöhleri (loe: vööler) avastus. 1828. a. õnnestus tal saada anorgaanilisest ainest lähtudes esmakordselt loomse ainevahetuse produkti — karbamiidi ehk kusiainet $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Wöhler kuumutas ammooniumtsüanaadi (NH_4CNO) lahust, mille tulemusena toimus aatomite ümbergrupeerumine molekulides:



Karbamiidi süntees ei leidnud kohe tunnustust ja sellele vaid-lesid veel kaua vastu paljud väljapaistvad teadlased. Kui nad hiljem faktide mõjul olid sunnitud seda tunnistama, väitsid nad, et karbamiid on organismi heitprodukt, mispärast sellise orgaani-lise aine valmistamine on võimalik.

Vitalismiõpetusele anti aga järjest uusi lööke. Saksa keemik Kolbe sünteesis 1845. a. tüüpilise orgaanilise aine — äädik-happe (CH_3COOH), kasutades lähteainetena anorgaanilisi aineid — sütt, väävlit, kloori ja vett. Veidi hiljem sünteesiti rida teisi orgaa-nilisi aineid, mida varem saadi ainult taimedest: viinhape, sidrun-hape, õunhape jt.

1854. aastal sünteesis prantsuse keemik Berthelot (loe: bertloo) terve rea orgaanilisi ühendeid — piirituse, sipelghappe ja isegi ühe rasvade klassi kuuluva ühendi.

1861. aastal teostas vene keemik Butlerov esmakordselt suhkru sünteesi. Suhkrud etendavad tähtsat osa taimede ja loomade elutegevusprotsessides.

Orgaanilise sünteesi võidukäik andis vitalismile järjest uusi lööke ning lõpuks oli õpetus «elujõust» faktide mõjul ümber lükatud. Selgus, et orgaaniliste ühendite valmistamiseks pole peale füüsikaliste ja keemiliste mõjutuste vaja mingit muud «jõudu». Laboratoorsetes tingimustes saab valmistada nii anorgaanilisi kui ka orgaanilisi aineid. Seega kehtivad orgaaniliste ainete tekkimise kohta samad seadused, mis kõikide teiste ainete tekkimisel. Järelikult puudub ka terav piir anorgaaniliste ja orgaaniliste ainete vahel.

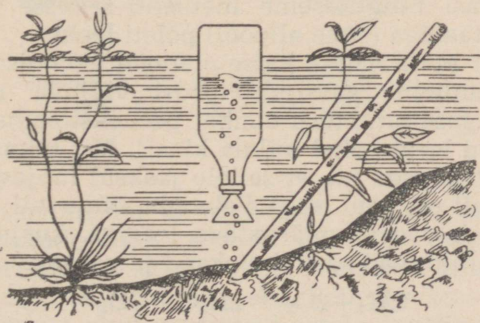
II PEATÜKK.

KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKUD.

Orgaanilisi aineid klassifitseeritakse nende koostise, molekuli ehituse ja omaduste põhjal. Kõige lihtsamad orgaanilised ained — süsivesinikud — koosnevad vaid kahest elemendist — süsinikust ja vesinikust. Mitmesuguste süsivesinike hulk on väga suur. Tutvume esmalt küllastunud süsivesinikega.

§ 1. METAAN (CH_4).

Metaan on looduslike gaaside peamiseks koostisosaks. Teda leidub neis 90—97%. Metaani tekib ka orgaaniliste ainete aeglasel lagunemisel kivisööekihtides. Kaevanduskäikudes esinevat gaasi, mis sisaldab metaani, nimetatakse sageli kaevandusgaasiks. Suurtes kogustes leidub metaani koos naftaga maapõuest väljuvates gaasides ja looduslikus gaasis. Esmakordselt leiti metaani soos. Seepärast nimetati metaani varem ka soogaasiks.



Joonis 1. Soogaasi kogumine.

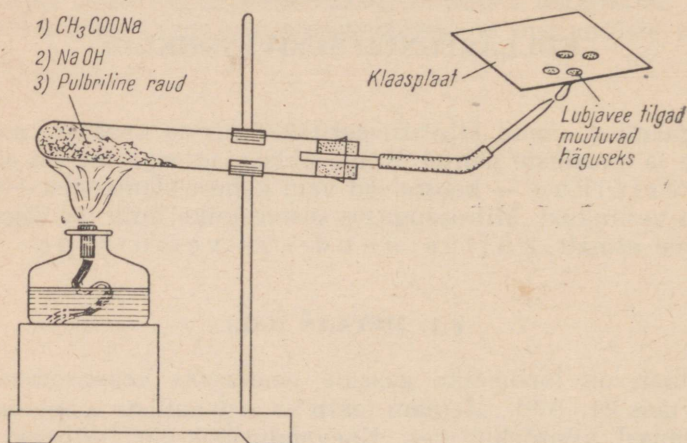
1. Metaani omadused.

Metaani omadustega tutvumiseks kogume teda ja teeme järgmised katsed.

Metaani põlemine.

Valmistame metaani.

Katse 1. Võtame katseklaasi naatriumatsetaadi ja naatriumhüdroksiidi segu kaalulises vahekorras vastavalt 2:1 ning lisame katalüsaatorina pulbrilist rauda või tsinki. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning kuumutame segu tugevasti. Gaasi kogume läbi vee katseklaasi. Tutvume eralduva metaani värvuse ja lõhnaga.



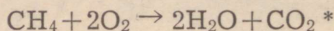
Joonis 2. Metaani põlemisel tekib veeaur ja süsinikdioksiid.

Asetame nüüd metaaniga täidetud katseklaasi kohale teise, tühja katseklaasi ning laseme metaanil sellesse voolata. Viime katseklaasi metaaniga (suue allpool) põleti leeki.

Mis toimub? Mida näitab katse metaani valamisega?

Katse 2. Süütame gaasijuhtetorust väljuva metaani. Selleks asendame gaasijuhtetoru otsiku peenestõmmatud otsikuga. Hoiame metaani leegi kohal külma klaasi. Mis toimub? Niisutame nüüd klaasi lubjaveega nii, et sellele jääksid lubjavee piisad ning hoiame nende all metaani leeki. Seletada toimuvat!

Metaan põleb vaevalt märgatava leegiga, kusjuures põlemisproduktidena eralduvad süsinikdioksiid ja veeaur:

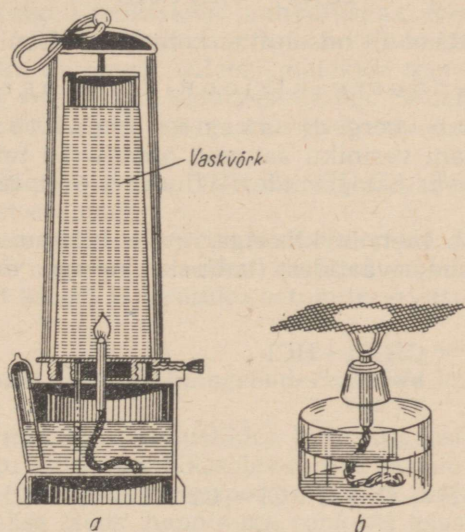


* Reaktsiooni võrrandite kirjutamisel orgaanilises keemias kasutatakse võrdusmärgi asemel noolt.

Süsinikdioksiid ja vesi tekivad ka kõigi teiste süsivesinike põlemisel.

Metaani ja hapniku segu (ruumalalises vahekorras 1:2) süütamisel toimub tugev plahvatus. Lähteainete teistsuguse vahekorra puhul on plahvatus nõrgem.

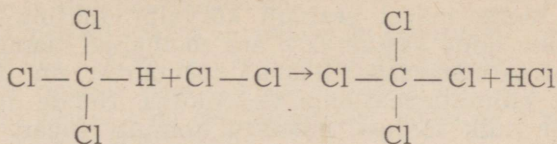
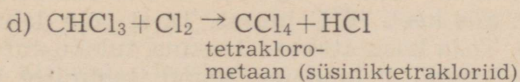
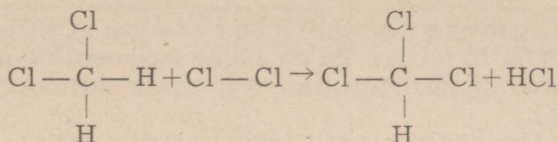
Plahvatav gaasisegu (metaanist ja õhust) võib mõnikord tekkida ka kaevanduskäikudes, kui neid halvasti ventileeritakse. Tagajärjeks võib olla tugev plahvatus, inimohvrid ja šahtide varisemine. Seda juhtus eriti aegadel, mil kaevandustes puudus elektrivalgustus ja kasutati õlilampe ning laternaide. Plahvatuste vältimiseks võeti kaevandustes kasutusele kaevurilamp (joonis 3). See oli õlilamp, mille leek oli ümbritsetud tiheda vaskvõrguga. Lambi sisemuses tekkiva plahvatuse korral juhib hea soojusjuhtivuse ja suure soojusmahtuvusega vaskvõrk soojust kiiresti suurele pinnale, millega välditakse lambi välisosade kuumenemist ja seega plahvatuse kandumist väljapoole lampi. Käesoleval ajal kasutatakse kaevandustes aga elektrivalgustust ja tugevat ventilatsiooni.



Joonis 3. Kaevurilamp (Davy lamp):
a — lamp lõikes; b — leek ei läbi võrku.

Tavalistel tingimustel ei oksüdeeru metaan õhuhapniku ega ka tugevate oksüdeerijate toimel. Juhtides teda läbi kaaliumpermanganaadi lilla lahuse, ei toimu viimasega mingit müüdatust. Kaaliumpermanganaat ei redutseeru. Sellest võime järeldada metaani vastupidavust oksüdeerijate toimele tavalistel tingimustel.

Metaani vähest aktiivsust normaaltingimustel näitab ka see, et temasse ei mõju kontsentreeritud happed ega ka leelised.



Reaktsioon kulgeb hajutatud päikesevalguses. Otsekes valguses kulgeb reaktsioon plahvatusena. Reaktsiooni olemus seisneb selles, et kloori aatomid asendavad metaani molekulides olevaid vesiniku aatomeid. Kloori molekuli teine aatom ühineb aga asendatud vesinikuga kloorivesinikuks. Sellega erinevad toodud asendusreaktsioonid anorgaanilises keemias tuntud asendusreaktsioonidest.

Metaani klooriderivaate (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 ja CCl_4) on võimalik segust eraldada.

Jälgides metaani klooriderivaatide valemeid, võime järeldada, et nende erinev koostis ja sellest tingitud omadused on põhjustatud erinevast kloori ja vesiniku aatomite arvust molekulides.

2. Metaani ja tema halogeenderivaatide kasutamine.

Suur hulk metaani (looduslikku ja utmisgaasi) läheb kasutusele väärtusliku kütusena. Käesoleval ajal kasvab gaasilise kütuse osatähtsus nii tööstuses, transpordis kui ka majapidamises. Metaani kasutatakse koos hapnikuga rohkesti gaasikeevitusel ning metallide lõikamisel.

Metaani sisaldavate gaaside põlemisel hapniku vajakul saadakse tahma. Viimane on vajalikuks täiteaineks kautšukile kummi valmistamisel ning oluliseks komponendiks trükivärvides. Metaan on lähteaineks atsetüleen ja vesiniku tootmisel. (Milline metaani omadus seda võimaldab?) Metaani kasutatakse ka halogeenderivaatide valmistamisel, millest tähtsamad on järgmised.

Kloro- ja diklorometaan (CH_3Cl ja CH_2Cl_2). Need metaani klooriderivaadid on kergesti veelduvad gaasid. Nad muutuavad aga kergesti gaasiks tagasi. Seejuures neeldub rohkesti soojust. Nimetatud omaduse tõttu on nii kloro- kui ka diklorometaan headeks külmutusagentideks külmutusmasinates. Diklorometaani kasutatakse ka filmilintide valmistamisel.

Triklorometaan ehk kloroform (CHCl_3) on vedelik, mis keeb 61°C juures. Ta on tugev narkootiline aine. Kloroform on tuntud ka hea lahustina ja poolproduktina näiteks arstimate sünteesil.

Tetraklorometaan ehk süsiniktetrakloriid (CCl_4) on raske vedelik, mis keeb 76°C juures. Ta ei põle, lahustab hästi rasvu ja vaike. Teda kasutatakse lahustina, tulekustutusvedelikuna, lähteainena keemilise kiudaine õnandi tootmisel jm.

Metaani kloreerimisel eraldub kõrvalproduktina hulgaliselt kloorvesinikku, mida kasutatakse ära soolhappe saamiseks.

Metaani fluoriderivaadid leiavad kasutamist nn. freoonidena, s. t. külmutusmasinate vedelikuna. Nende aurustumisel neeldub suur hulk soojust, mistõttu toimub tugev jahtumine. Freonidest võiks nimetada difluorodiklorometaani (CF_2Cl_2), fluorotriklorometaani (CFCl_3) jt. Nimetatud ühendeid kasutatakse ka tulekustutusseadmetes.

Metaani joodiderivaatidest väärrib märkimist trijodometaan ehk jodoform (CHI_3). See on omapärase lõhnaga ja kollase värvusega tahke aine, mida kasutatakse väikeste haavade raviks peamiselt veterinaarias.

Metaani leidub koos teiste gaasiliste süsivesinikega ka põlevkivigaasis, mis saab tooraineks järjest uutele keemiatööstuse toodetele. Eesti NSV-s Kohtla-Järvel hakatakse põlevkivigaasi baasil tootma väärtuslikku lämmastikväetist ja loomasööta — karbamiidi [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]. Looduslikust või põlevkivigaasist saadud vesinikust valmistatakse esmalt sünteetilist ammoniaaki ning viimasest omakorda karbamiidi.

Metaani eraldub Eestis vähesel määral Prangli ja Keri saartel asuvatest allikatest. Viimasest eralduvat looduslikku gaasi kasutati varem tuletorni valgustamiseks.

Kokkuvõte.

Metaan on nii looduslike kui ka tööstuslike gaaside tähtsaks koostisosaks. Metaanil pole värvust ega lõhna, vees lahustub ta vähesel määral. Õhust on metaan ligi kaks korda kergem. Normaalingimustel on metaan keemiliselt vähe aktiivne. Ta on vastupidav tugevate oksüdeerijate toimele. Temasse ei toimi kontsentreeritud happed ja leelised. Temperatuuri tõusuga suureneb metaani keemiline aktiivsus. Metaani termilisel lagundamisel tekkivad ained (vesinik, atsetüleen, tahm) leiavad väga laialdast kasutamist. Asendusreaktsioonidel halogeenidega tekitab metaan halogeenderivaate. Metaani ja õhu segu on plahvatusohtlik.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas saadakse metaani laboratoorselt?
2. Nimetada metaani keemilisi omadusi.
3. Jutustada metaani ja temast saadavate ainete kasutamisest seoses omadustega, millel põhineb nende ainete kasutamine. Koostada tabel, mille ühte lahtrisse märkida metaani ja tema halogeenderivaatide omadused, teise aga vastavatel omadustel põhinevad kasutusala.

Aine nimetus	Omadused	Kasutamine

- Kirjutada kloroformi ja jodoformi tekkimise reaktsioonide võrrandid molekuli- ja struktuurivalemitega.
- Arvutada metaani tihedus a) vesiniku, b) õhu suhtes.
- Arvutada ühe liitri metaani kaal normaaltingimustel.
- Kui suure ruumala võtab normaaltingimustel enda alla 800 g metaani?
- Kui palju kaalub 1 m³ generaatorigaasi, milles on 27% CO, 16% H₂, 2% CH₄, 5% CO₂ ja 50% N₂?
- Arvutada gaasisegu tihedus õhu suhtes, kui selle koostisse kuulub 10% CH₄, 20% CO₂, 30% CO ja 40% O₂.
- Arvutada, mitu kuupmeetrit õhku (õhus on ruumalaliselt 21% hapnikku) kulub 1 m³ metaani põlemiseks.
- Dašava looduslik gaas sisaldab metaani ja peale selle 1,5% mittepõlevaid lisandeid. Mitu kuupmeetrit õhku kulub 10 m³ selle gaasi põlemisel ja mitu kilogrammi vett tekib seejuures?
- Metaani võib saada sünteetiliselt söest ja vesinikust kõrgel temperatuuril (1200°C) katalüsaatori juuresolekul. Kui palju lähteaineid kulub 1 m³ metaani sünteesimiseks (kui kadusid ei esine)?
- Mitu liitrit a) kloori ja b) metaani kulus reaktsioonil, kui seejuures tekkis 10,1 g klorometaani?
- Mitu liitrit metaani lagunes, kui tekkis 720 g tahma ja 600 l vesinikku?
- Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 5 mooli metaani põlemisel?

§ 2. METAANI HOMOLOOGILINE RIDA.

Looduslik gaas sisaldab peale metaani veel teisi süsivesinikke. Paljud neist sarnanevad omadustelt metaaniga. Jälgides viimaste valemite tabelis 1 ilmneb, et iga järgnev süsivesinik erineb eelnevast aatomite rühma CH₂ võrra. Selliseid süsivesinikke tunatakse väga palju. Neil kõigil on sarnased keemilised omadused: 1) nad on tavalistel tingimustel keemiliselt passiivsed, 2) ei reageeri hapete ja leelistega, 3) on vastupidavad oksüdeerijate toimele, 4) kõrgel temperatuuril nad lagunevad, 5) põlevad, 6) võtavad sobivatel tingimustel osa asendusreaktsioonidest halogeenidega. Sarnase ehituse tõttu metaaniga kuuluvad need süsivesinikud ühte rühma, nn. metaani homoloogilisse ritta (kreekaakeelne sõna *homologia* tähendab sarnasust). Rühma CH₂, mille võrra metaani homoloogilise rea iga järgmine liige erineb eelnevast, nimetatakse homoloogiliseks vaheks, rea üksikuid liikmeid aga homoloogideks.

Füüsikalistelt omadustelt erinevad metaani homoloogid üksteisest. Kasutades tabelit 1 ja joonist 4 jälgime, kuidas muutuvad

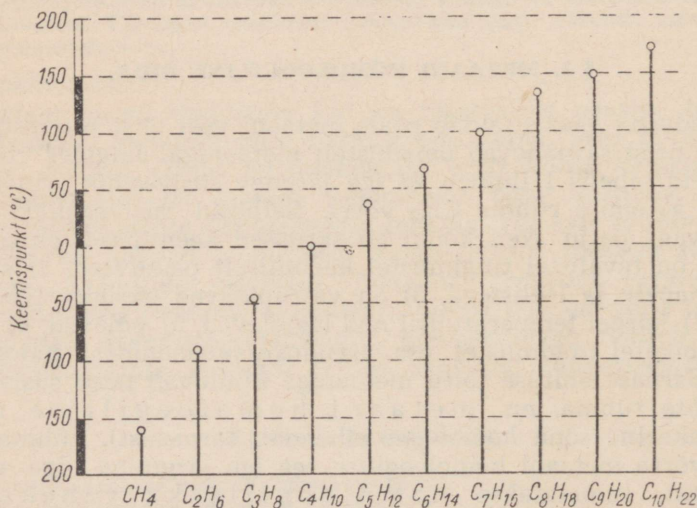
nende füüsikalised omadused seoses aatomite arvu suurenemisega molekulis.

Tabel 1.

Metaanirea süsivesinike füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Molekul- kaal	Agregaatolek normaaltingimustel	Erikaal vedelas olekus	Sulamis- punkt	Keemis- punkt
Metaan	CH_4	16	gaas	0,416	$-182,5^\circ$	$-161,6^\circ$
Etaan	C_2H_6	30	gaas	0,546	$-182,8^\circ$	$-88,6^\circ$
Propaan	C_3H_8	44	gaas	0,508	$-187,6^\circ$	$-42,1^\circ$
Butaan	C_4H_{10}	58	gaas	0,584	$-138,3^\circ$	$-0,5^\circ$
Pentaan	C_5H_{12}	72	vedelik	0,626	$-129,8^\circ$	$+36,0^\circ$
Heksaan	C_6H_{14}	86	vedelik	0,660	$-95,3^\circ$	$+68,7^\circ$
Heptaan	C_7H_{16}	100	vedelik	0,684	$-90,6^\circ$	$+98,5^\circ$
Oktaan	C_8H_{18}	114	vedelik	0,703	$-56,8^\circ$	$+125,7^\circ$
Nonaan	C_9H_{20}	128	vedelik	0,718	$-53,6^\circ$	$+150,8^\circ$
Dekaan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142	vedelik	0,730	$-29,7^\circ$	$+174,0^\circ$
Heksadekaan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226	vedelik	0,774	$+18,0^\circ$	$+287,1^\circ$
Heptadekaan	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	240	tahke aine	0,776	$+21,9^\circ$	$+303^\circ$

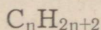
Selgub, et seoses molekulkaalu suurenemisega muutub süsivesinike olek. Väikese molekulkaaluga süsivesinikud (metaan, etaan, propaan ja butaan) on gaasid. Butaanile järgnevad süsivesinikud pentaanist (C_5H_{12}) kuni heksadekaanini ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) on toatemperatuuril vedelikud. Süsivesinikud, mille molekulides sisal-



Joonis 4. Küllastunud süsivesinike keemispunkti sõltuvus nende koostisest.

dub seitseteist ja enam süsiniku aatomit, on juba tahked ained. Toodud süsivesinike erikaal suureneb pidevalt nende molekulaalu kasvades, kuid isegi kõige raskemal ei küüni ta üheni, s. t. kõik need süsivesinikud on veest kergemad. Molekulaalu tõusu suunas suureneb pidevalt ka süsivesinike keemis- ja sulamispunkt. Nende süsivesinike juures näeme jälle ilmekalt põhilise looduseaduse — kvantiteedi ülemineku uueks kvaliteediks — väljendust.

Kõigi nende süsivesinike koostist saab väljendada ühe valemiga, nn. üldvalemiga. Kui süsiniku aatomite arvu tähistada tähega n , siis saame vesiniku aatomite arvuks $2n+2$. Üldvalem on siis



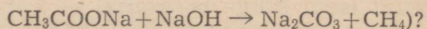
Üldvalemis tähe n asendamisel arvuga 1 saame metaani valemi CH_4 , tähe n asendamisel arvuga 2 saame etaani valemi C_2H_6 jne.

Metaani homoloogilise rea liikmeid tuntakse veel «parafiinide» nimetuse all. Sarnaselt metaaniga kasutatakse neid nii kütteks kui ka keemiatööstuse toorainetena. Neid leidub koos metaaniga looduslikus ja ka tööstuslikult saadavates gaasides.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada süsivesinikke, mida leidub looduslikus gaasis. Kirjutada nende süsivesinike valemid.
2. Seletada homoloogilise rea mõistet.
3. Kasutades metaani homoloogilise rea süsivesinike üldvalemit, koostada 11., 23. ja 26. homoloogi valemid.
4. Jutustada metaanirea liikmete sarnasustest ja erinevustest. Esitada metaani homoloogilise rea põhjal näiteid kvantiteedi üleminekust uueks kvaliteediks.
5. Metaanirea liikmetel on sarnased keemilised omadused. Koostada reaktsioonide võrrandid etaani a) põlemise kohta, b) termilise lagunemise ja c) asendusreaktsiooni kohta klooriga (tekib kloroetaan).
6. Analooiliselt klooriga reageerib metaaniga ka broom. Koostada keemilised võrrandid metaani järkjärgulise bromeerimise kohta.
7. Leida metaani homoloogilise rea liikme valem, kui ta koosneb 80% süsinikust ja 20% vesinikust ja tema tihedus vesiniku suhtes on 15. Milline aine see on?
8. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 1,5 l butaani põlemisel.
9. Etaani põlemisel tekkinud süsinikdioksiid juhiti lubjavette. Saadud sade kaalus pärast kuivatamist 10 g. Mitu liitrit etaani põletati?
10. Kui suure ruumala võtavad enda alla a) 30 g metaani, b) 30 g etaani, c) 30 g propaani?
11. Mitu liitrit etaani lagunes, kui seejuures saadi a) 480 g tahma, b) 300 l vesinikku?
12. Arvutada propaani a) tihedus vesiniku suhtes, b) tihedus õhu suhtes, c) 1 g ruumala normaaltingimustel ja c) 1 l kaal normaaltingimustel.
13. Kui palju hapnikku kulub 1 m³ gaasisegu põletamiseks, kui see koosneb 80% metaanist, 10% etaanist, 6% vesinikust ja 4% lämmastikust (normaaltingimustel)?

14. Mitu grammi metaani tekib naatriumatsetaadi reageerimisel 400 g tehnilise naatriumhüdroksiidiga, kui viimane sisaldab 10% naatriumhüdroksiidi (reaktsiooni võrrand on järgmine:



§ 3. ORGAANILISTE AINETE EHITUSE TEOORIA.

M. Lomonossovi poolt antud molekulaarteooria jätkuks kujunes XIX saj. teisel poolel suure vene keemiku A. Butlerovi poolt loodud orgaaniliste ainete ehituse ehk struktuuri teooria. Selleks ajaks oli juba avastatud elementide valents. Teati, et süsiniku aatomid on neljavalentsed ja on võimelised moodustama ahelaid. Seda aga, kas molekulid kujutavad endast korrapäratuid või korrapäraseid, kindla ehituse ehk struktuuriga aineosakesi, ei teatud. Kuni Butlerovini ei osatud näha tohutu hulga orgaaniliste ühendite omavahelisi seoseid. Iga uuesti sünteesitud ühendit uuriti eraldi. A. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria võimaldas aga süstematiseerida kõiki orgaanilisi aineid ja ka ette näha uute ühendite teket ning isegi nende omadusi. A. Butlerov tõestas ka ise enda poolt loodud teooria õigsust ja sünteesis nimetatud teooria põhjal ennustatud aineid. Rea tema poolt sünteesitud uute ainete hulgas oli näiteks arstim urotropiin. A. Butlerov sai ka esimesena kunstliku ühendi suhkrute klassist. Vastupidiselt mitmete teiste tolleaegsete teadlaste vaadetele, kes eitasid isegi aatomite ja molekulide reaalsust, väitis A. Butlerov, et orgaaniliste ainete mitmekesisuse põhjust tuleb otsida molekulide erinevast koostisest ja ehitusest.

Oma teooria loomisel lähtus A. Butlerov sellest, et süsiniku aatom on neljavalentne.

Orgaaniliste ainete ehituse teooria põhialused seisnevad järgmises.

1. Molekulid kujutavad endast kindla ehituse ehk struktuuriga aineosakesi.

Molekulid koosnevad aatomitest, mis on üksteisega seotud kindlas järjekorras. Vastasel korral, kui aatomid paikneksid molekulis korrapäratult, kaootiliselt, oleks mõeldamatu üldse mingi ehitus ehk struktuur. Aatomite korrapärast paiknemist molekulis näitab metaani, etaani, propaani ja teiste süsivesinike ehitus.

	Metaan	Etaan	Propaan
Molekulivalem	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
Struktuurivalem	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Kindel struktuur molekulide ehituses võimaldabki koostada struktuurivalemeid. Molekulivalemid väljendavad vaid molekulide kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist.

2. Molekulide kindla struktuuri põhjustab neis olevate aatomite valents.

Süsinik on orgaanilistes ühendites neljavalentne. Seepärast võivadki süsiniku aatomid olla omavahel seotud ja moodustada ahelaid. Vesiniku aatomid võivad süsivesiniku molekulide koostises olla aga seotud vaid süsiniku aatomitega, sest vesinik on ühevalentne.

Mis näitab toodud metaani homoloogide struktuurivalemis, et vesinik on ühe-, süsinik aga neljavalentne?

3. Aine omadused sõltuvad molekulide koostisest ja ka ehitusest ehk struktuurist.

Suurepäraseks näiteks selle kohta on metaani homoloogiline rida, kus iga järgnev liige erineb eelnevast homoloogilise vahe — CH_2 — poolest. Seepärast ongi homoloogidel sarnaste üldomaduste kõrval ka spetsiifilised omadused. Seega võib lähtudes molekulide ehitusest teha järeldusi aine omaduste kohta ja vastupidi.

A. Butlerovi aine ehituse teooria põhjal ning tema enda poolt tehtud katsete ja avastustega selgitati lõplikult ka tollal veel mõistatusliku nähtuse — *isomeeria* olemus.

Mitmed tuntud keemikud ei tunnustanud esialgu Butlerovi teooriat ja, olles sunnitud seda lõpuks tegema, tekitasid vaidlusi tema prioriteedi suhtes. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria näitab kujukalt inim mõistuse võimet tunnetada nähtamatute molekulide sisemist ehitust. Aine ehituse teooria väljatöötamise ajast alates toimus orgaanilise keemia arenemine tunduvalt kiiremini kui sellele eelneval perioodil. A. Butlerovi osa selles on võrreldav D. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisusseaduse tähtsusega anorgaanilises keemias. A. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria on orgaanilise keemia teoreetiliseks aluseks.

Vaatleme nüüd veel kord metaani, etaani ja propaani struktuurivalemeid. Kas nende ainete molekulidesse võib olla lülitatud veel mõni vesiniku aatom või kas süsiniku aatomitega võib liituda mõne teise elemendi aatom? Selgub, et kõik süsiniku valentsid on täielikult küllastunud vesiniku aatomitega. Seega ei saa süsiniku aatomid liita täiendavalt ühtegi aatomit. On võimalik ainult vesiniku aatomite asendamine teiste aatomitega, näiteks halogeenide aatomitega. Kuna metaan ja tema homoloogid ei saa liita vesiniku ega teiste elementide aatomeid, nimetatakse neid küllastunud süsivesinikeks. Küllastunud süsivesinike tunnuseks on see, et süsiniku aatomid on nende molekulides omavahel seotud üksikside meega.

Küllastunud süsivesinikeks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides on süsiniku aatomid omavahel seotud üksikside meega.

Nüüd ilmneb ka selgemini, miks metaani homoloogilise rea liikmetel on sarnased üldomadused. Seda põhjustab üksikside süsiniku aatomite vahel ja see, et kõik teised süsiniku valentsidemed on küllastunud samade aatomitega — vesiniku aatomitega.

Akadeemik Butlerov.

Aleksandr Mihhailovitš Butlerov sündis 1828. a. Tšistopoli linnas Kaasani kubermangus. Pärast Kaasani gümnaasiumi lõpetamist siirdus kuue- teistkümnenda aastane Butlerov edasi õppima Kaasani ülikooli. Ülikoolis õppides avaldasid noorele Butlerovile suurt mõju tolle aja silmapaistvamate keemikute prof. K. Klaus ja prof. N. Zinini loengud.* Lõpetanud 1849. aastal edukalt ülikooli, kutsuti Butlerov Kaasani ülikooli õppejõuks. 1851. aastal kaitses Butlerov magistri ning 1854. aastal doktori väitekirja. Samal aastal valiti ta Kaasani ülikooli professoriks. Kaasani töötas Butlerov kuni 1868. aastani, millal ta valiti Peterburi ülikooli keemia- professoriks. 1871. aastal valiti Butlerov akadeemikuks. Butlerov suri 1886. aastal Kaasani kubermangus.

Butlerov oli üheks väljapaistvamaks teoreetikuks ja hiilgavamaks eksperimentaatoriks keemia alal. Ta andis orgaanilise keemia arengule õige teadusliku suuna. Butlerovi surematuks teeneks on rea orgaanilise keemia põhjapanevate seaduste väljatöötamine.

Üliõpilaspäevil ei olnud Butlerov huvitatud üksnes keemiast, vaid ta tundis huvi ka taimede ning putukate uurimise ja kogumise vastu. Lai huvide ring ümbritses Butlerovi ka edaspidi. Suurt huvi tundis ta näiteks mesinduse vastu, avaldades sel alal töö «Mesilane ja tema elu ning mesilaste pidamise peamised juhised». Butlerov oli esimeste teestanduste rajajaks Taga-Kaukaasias.

Butlerov lõi keemias Kaasani koolkonna, mille mõju levis mitte ainult Venemaa teaduslikele keskustele, vaid ka välismaistele. Butlerov oli Kaasani, Moskva ja Kiievi ülikooli ning paljude Vene ja välismaa teaduslike ühingute auliige.

Mendelejev iseloomustas 1864. a. Butlerovi tööd järgmiste sõnadega: «Butlerov on üks silmapaistvamaid vene teadlasi. Meie kuulsa akadeemiku N. Zinini õpilaseks sai ta keemikuks mitte võõrsil, vaid Kaasani, kus jätkab iseseisva keemia koolkonna arendamist. Aleksandr Mihhailovitš teaduslike tööde suund ei kujuta endast tema eelkäijate ideede jätkamist ja edasiarendamist, vaid kuulub peamiselt temale endale. Keemias on olemas Butlerovi koolkond, Butlerovi suund.» Sellele hiilgavale iseloomustusele võib lisada veel seda, et «Butlerovi suund» keemias on säilitanud kogu oma teadusliku jõu tänapäevani.



A. Butlerov (1828—1886).

* K. Klaus avastas VIII rühma elementi ruteeniumi. (K. Klaus on töötanud professorina ka Tartu ülikoolis.)

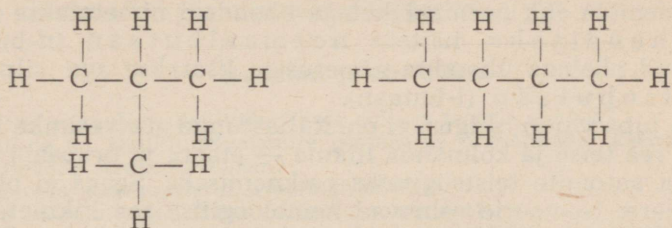
N. Zinin sai esimesena nitrobenseenist aniliini, millega avanes võimalus aniliinvärvide tööstuse arendamiseks.

§ 4. ISOMEERIA.

Butlerov andis aine ehituse teoorias seletuse ka nn. isomeeria-nähtusele.

Isomeeria on nähtus, mis seisneb selles, et sama kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostisega ainetel on erinev molekuli ehitus ning seetõttu ka erinevad omadused.

Ühesuguse koostisega, kuid erineva molekuli ehitusega aineid nimetatakse vastavalt isomeerideks. Nii on isomeerideks butaan ja isobutaan molekulivalemitega (C_4H_{10}) ning struktuuri-valemitega vastavalt:



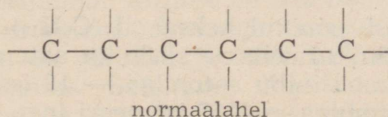
Butaan on gaas, mille erikaal on vedelas olekus 0,584, sulamispunkt — $138,3^\circ\text{C}$ ja keemispunkt — $0,5^\circ\text{C}$.

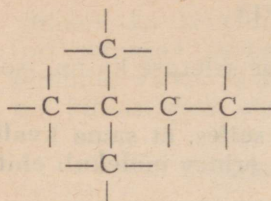
1964. a., kui isobutaani veel ei tuntud, ennustas Butlerov, et peab esinema veel üks teistsuguste omadustega butaan. Selle molekulides on samuti neli süsiniku ja kümme vesiniku aatomit, kuid aatomid on molekulides erinevalt paigutatud (erinev struktuur), mistõttu on tegemist teiste, spetsiifiliste omadustega ja seega ka teise ainega.

Visa töö tulemusena õnnestuski Butlerovil valmistada butaani teisik ehk isomeer (kreeka keeles *isos* — sama, *meros* — osa), mida nimetatakse isobutaaniks. Isobutaani molekulkaal on võrdne butaani molekulkaaluga. Ta on samuti gaas, kuid tema erikaal (0,563), sulamispunkt ($-159,4^\circ$) ja keemispunkt ($-11,7^\circ$) on erinevad.

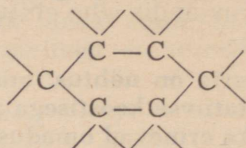
Nii tõestas Butlerov ise veenvalt oma struktuuriteooria õigsust ja ka praktilist väärtust.

Süsiniku aatomitest moodustunud ahel võib olla kas hargnemata (normaalahel), hargnev või siis ring- ehk tsükliline ahel. Näitena vaatleme kuuest süsiniku aatomist moodustunud erinevaid ahelaid:





hargnev ahel

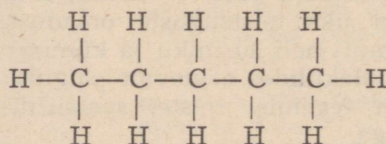


tsükliline ehk ringahel

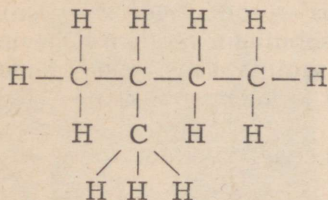
Atsüklilisi (s. o. mittetsüklilisi) ühendeid, mille molekulides sisaldub ainult lahtine (hargnenud või hargnemata) süsiniku aatomite ahel, tuntakse ka alifaatsete ühendite nimetuse all.

Hargnemata ehk normaalahelaga ühendeid nimetatakse normaalühenditeks, näiteks normaalbutaan (n-butaan). Hargnenud ahelaga ühendite nimetusele lisatakse aga silp iso, näiteks isobutaan (i-butaan).

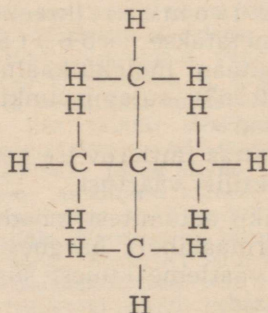
Nagu juba varem selgus, ei ole küllastunud süsivesinike homoloogilise rea teise ja kolmanda liikme — etaani ja propaani puhul võimalusi aatomite teistsuguseks paiknemiseks. Seega ei ole neil ka isomeere. Isomeerid esinevad homoloogilise rea liikmetel alates butaanist (sest alates neljandast süsiniku aatomist on võimalik hargnev ahel). Igal järgneval rea liikmel kasvab isomeeride arv pidevalt. Juba Butlerov ennustas pentaani kolme isomeeri esinemise võimalust. Hiljem õnnestus keemikutel neid ka valmistada.



normaalpentaan



kaks erinevat isopentaani



Küllastunud süsivesinikul heksaanil (C_6H_{14}) on võimalik juba 5 isomeeri, süsivesinikul seitsme süsiniku aatomiga molekulis — 9 isomeeri, kaheksa süsiniku aatomiga — 18 isomeeri, neljateistkümne süsiniku aatomiga — 1855 isomeeri jne.

Küllastunud süsivesinike homoloogilise rea kõrgemate liikmete isomeeridest pole kaugeltki veel kõiki saadud. Tuleb aga märkida, et seni ei ole saadud ühtegi sellist isomeeri, mille ehitust poleks võidud ette näha.

Isomeerianähtust tunti juba enne seda, kui Butlerov lõi oma aine ehituse teooria. Kui Wöhler 1828. a. sai eneselegi ootamatult ammooniumtsüanaadi (NH_4CNO) lahuse lihtsal keetmisel karbamiidi [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], osutus, et ka neil ainetel on sama kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis — nad on isomeerid. Keetmisel toimuski vaid aatomite ümberrühmitumine. Sellise seletuse andis nähtusele aga alles Butlerov.

Isomeeria on orgaaniliste ainete juures laialt levinud ja on nende arvukuse üheks oluliseks põhjuseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milles seisneb orgaaniliste ainete ehituse teooria olemus?
2. Milline on struktuurivalemite osatähtsus orgaanilises keemias? Mida väljendab struktuurivalem?
3. Seletada küllastunud süsivesinike mõistet.
4. Mis on isomeeria? Tooge näiteid isomeeridest.
5. Kirjutada küllastunud süsivesinike homoloogilise rea kuuenda liikme molekulivalem ja kõigi tema isomeeride struktuurivalemid.
6. Milliseid ahelaid võivad moodustada süsiniku aatomid?
7. Kirjutada kolme küllastunud süsivesiniku struktuurivalemid, kui nende tihedus vesiniku suhtes on 36.
8. Mitu liitrit hapnikku on vaja 1 m³ butaani põletamiseks?
9. Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus a) paukhappes (CNOH) ja b) tsüaanhappes (HOCN).
10. Leida lämmastiku sisaldus a) 10 t karbamiidis ja b) 10 t ammooniumtsüanaadis.
11. Mitu liitrit õhku, kui see sisaldab ruumalaliselt 20% hapnikku, on vaja a) 10 mooli etaani ja b) 6 mooli propaani põlemiseks?
12. Ühest loodusliku gaasi leiukohast saadakse järgmise koostisega gaasi-segu: 85% CH_4 , 8% C_2H_6 , 2% C_3H_8 , 2% N_2 ja 3% CO_2 . Kui suur ruumala õhku kulub 1 m³ selle gaasi põlemiseks (juhul kui õhus on ruumalaliselt 20% hapnikku)?
13. Süsivesiniku põletamisel tekkis 35,2 g CO_2 ja 21,6 g H_2O . Leida põletatud aine protsendiline koostis ja molekulivalem, kui aine tihedus vesiniku suhtes on 15.
14. Aine koosneb 83% süsinikust ja 17% vesinikust. Tema tihedus vesiniku suhtes on 29. Leida aine valem.

§ 5. AATOMITE RUUMILINE PAIGUTUS JA KOVALENTNE SIDE SÜSIVESINIKE MOLEKULIDES.

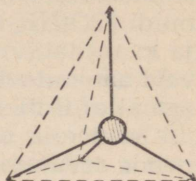
Struktuurivalemite abil on molekul võimalik kujutada vaid skemaatiliselt, tasapinnal. Milline on aga molekuli tõeline ehitus?

Molekul on ruumilise ehitusega (mudelid joonisel 5). Nagu joonistest nähtub, on süsiniku ja vesiniku aatomid ühtunud teravikuks — molekuliks. Seejuures ei paikne aatomid ühel tasapinnal. Kui ühendada süsiniku aatomi valentsjõudusid tähista-

vad mõttelised jooned, saame nelja tasapinnaga piiratud ruumi-osa — tetraeedri (joonis 6). Metaani molekuli võib selle järgi kujutada nii, et süsiniku aatom asub tetraeedri keskel, vesiniku aatomid aga selle tippudes. Mõtte, et aatomid paiknevad molekulides ruumiliselt (mitte aga tasapinnaliselt), väljendas esimesena A. Butlerov.

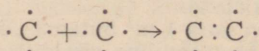


Joonis 5. Metaani, etaani ja propaani molekuli mudelid.



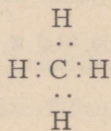
Joonis 6. Süsiniku aatomi tetraaeder.

Süsiniku aatom ei moodusta oma ehituse ja keskse asendi tõttu elementide perioodilisuse süsteemis ei positiivseid ega negatiivseid ioone. Süsiniku aatomid ühinevad ahelateks kovalentsete sidemete kaudu elektronpaaride abil:

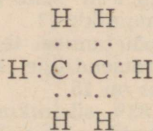


Elektronpaari moodustanud elektronid jäävad mõlema ühinenud süsiniku aatomi mõjupiirkonda.

Kovalentse sideme abil on süsiniku aatomid seotud ka vesiniku aatomitega:



metaan

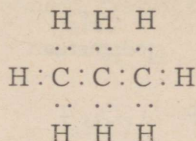


etaan

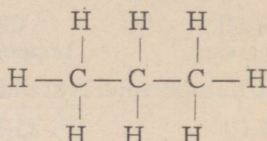
Reageerimisel püüavad elementide aatomid saavutada inertgaasidega sarnast püsivat struktuuri. Nagu skeemidest nähtub, on süsiniku aatomid saavutanud neoniga sarnaneva püsiva kaheksaelektronilise väliskihi (okteti) elektronpaaride tekkimise kaudu. Seejuures ei muutu süsiniku ega ka vesiniku aatomid ioonideks, sest vesinik ei loovuta elektrone, süsinik aga ei liida neid. Vesiniku aatomid on aga saavutanud püsiva, heeliumiga

sarnaneva kaheelektronilise väliskihi (dueti) samuti kovalentse sideme tekke kaudu. Mittepolaarne kovalentne side ehk atomaarne side on orgaanilistes ühendites kõige tavalisemaks aatomitevahelise sideme tüübiks.

Struktuurivalemites me mõtleme elementide sümboleid ühendava kriipsukese all ühte elektronpaari (ühte kovalentset sidet). Näiteks:



propaani elektroniline valem



propaani struktuurivalem

Küllastunud süsivesinike molekulides on järelikult süsiniku aatomite vahel alati kovalentne üksikside. Kuna kovalentse üksiksidemega ahelad on väga püsivad, siis on ka küllastunud süsivesinike molekulid keemiliselt väga püsivad. Nad ei saa liita endaga teisi aatomeid, ei oksüdeeru normaaltingimustel, võivad astuda vaid asendusreaktsioonidesse.

Aatomitevaheliste kovalentsete sidemete tõttu moodustubki aatomitest selline kompaktne molekul.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kasutades D. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi, iseloomustada element süsinikku. Koostada süsiniku aatomi elektroniline skeem.
2. Mida kujutab endast a) iooniline, b) kovalentne side? Tuua näiteid ioonilise ja kovalentse sidemega molekulide kohta.
3. Tuua näiteid erinevatest süsiniku aatomite ahelatest. Seletada elektronilise teooria põhjal, kuidas tekivad süsiniku aatomite ahelad.
4. Kuidas kujutatakse valentssidet a) struktuurivalemis, b) elektronilise teooria põhjal?
5. Koostada küllastunud süsivesinike homoloogilise rea II, III, IV ja V liikme struktuurivalemid.
6. Millega seletatakse küllastunud süsivesinike väikest keemilist aktiivsust?
7. Nimetada küllastunud süsivesinike ehk parafiinide üldisi keemilisi omadusi.
8. Valmistada tikkudest ja plastiliinist metaani, etaani, propaani, butaani ja isobutaani molekulide mudelid.
9. Mitu liitrit hapnikku kulub 0,7 l C_2H_6 põlemiseks?
10. Aine koosneb 89,9% kloorist ja 10,1% süsinikust. Tema tihedus vesiniku suhtes (d_{H}) on 118,5. Kirjutada selle küllastunud süsivesiniku klooriderivaadi valem ja struktuurivalem.
11. Kui suur ruumala õhku (oletades, et õhus on 20% hapnikku) kulub 60 g heptaani (C_7H_{16}) põletamiseks?

§ 6. SÜSIVESINIKU RADIKAALID.

On teada, et küllastunud süsivesinikega toimuvad hõlpsasti asendusreaktsioonid ning seejuures tekivad mitmesugused süsivesinike derivaadid (asendussaadused). Süsivesinikesse (metaan, etaan, propaan jt.) halogeenidega toimimisel moodustuvad küllastunud süsivesinike halogeenderivaadid.

Metaani halogeenderivaadid:

CH_3Cl
klorometaan

CH_3Br
bromometaan

CH_3I
jodometaan

Etaani halogeenderivaadid:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
kloroetaan

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
bromoetaan

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$
jodoetaan

Vaadeldes ülalkirjutatud ühendite valemeid, näeme, et ainete molekuli koostisse kuuluvad ühesugused aatomite grupid. Nii näiteks metaani derivaatide puhul on selleks ühevalentne rühmitus CH_3 , mida nimetatakse metüülradikaaliks, etaani derivaatide puhul etüülradikaal C_2H_5 jne. Selleks et tuletada mingi süsivesiniku radikaali valemit, tuleb vastava süsivesiniku molekulivalemist ära võtta üks või enam vesiniku aatomit. Süsivesiniku radikaalidel esinevad vabad valentsidemed.

Radikaaliks nimetatakse vabade valentsidega aatomite rühma, mis esineb molekuli koostises.

Kui keemilise reaktsiooni käigus tekib vaba radikaal, siis ta ühineb kiiresti teise radikaali või aatomiga, moodustades neutraalse molekuli.

Küllastunud süsivesinike radikaalide nimetused tuletatakse järgmise juhise kohaselt: süsivesiniku nimetuse lõpp «-aan», mis on küllastunud süsivesinike nimetuse tunnuseks, asendatakse lõpuga «-üül», näiteks:

Tabel 2.

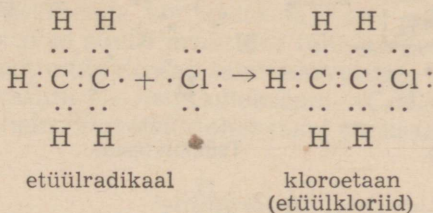
Küllastunud süsivesinike radikaalide nimetused.

Süsivesinik $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Radikaal $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
CH_4 — metaan	CH_3 — metüülradikaal
C_2H_6 — etaan	C_2H_5 — etüülradikaal
C_3H_8 — propaan	C_3H_7 — propüülradikaal
C_4H_{10} — butaan	C_4H_9 — butüülradikaal
C_5H_{12} — pentaan	C_5H_{11} — pentüülradikaal
C_6H_{14} — heksaan	C_6H_{13} — heksüülradikaal jne.

Süsivesiniku radikaalid võivad olla ka enam kui ühevalentsed. Nii moodustuvad kahe vesiniku aatomi kõrvaldamisel küllastunud süsivesiniku molekulist kahevalentsed radikaalid jne.

Vaatleme nüüd, milles seisneb süsivesiniku radikaalide moodustumine elektronilise teooria põhjal.

Metaani molekulis on vesiniku aatomid seotud süsiniku aatomiga kovalentsete üksiksidemetega. Ühevalentse radikaali tekkimisel katkeb üks kovalentne side (elektrõnnpaar). Üks süsiniku neljast valentselektronist jääb aga vabaks. See tekkinud radikaal võib liita uuesti vesiniku aatomi ja muutuda taas metaani molekuliks või liita teisi aatomeid ja aatomite rühmi ning moodustada uusi ühendeid. Näiteks:



§ 7. TSÜKLOPARAFIINID.

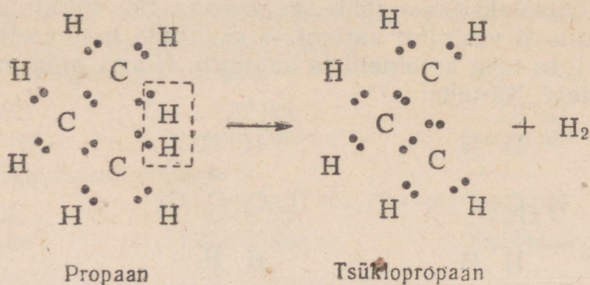
Küllastunud süsivesinike homologilise rea liikmeid nimetatakse teatavasti veel parafiinideks. Kui aga parafiin ehk küllastunud süsivesinik (kovalentne üksikside süsiniku aatomite vahel) moodustab tsükliklise ehk ringahela, kannab ta nimetust tsükloparafiin. Tsükloparafiinidest võib tuua järgmisi näiteid.

Tabel 3.

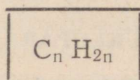
Nimetus	Tsüklopropaan	Tsüklobutaan	Tsüklopentaan
Struktuurvalem			
Lihtsusstatud struktuurvalem			

Võrdleme esitatud kolme tsükloparafiini valemite neile vastavate parafiinide (küllastunud süsivesinike) valemitega. Selgub, et vastavate tsükloparafiinide molekulides on kaks vesiniku aatomit vähem. Tükli moodustumiseks peab kummalgi ühineval süsiniku

aatomil vabanema üks valentselektron. Neist moodustubki elektronpaar, mis seob süsiniku aatomid ringahelasse, tsüklisse. Süsiniku ja vesiniku aatomite vaheliste kovalentsete sidemete katkemist ning tsüklilise struktuuriga molekuli teket võib kujutada järgmiselt:

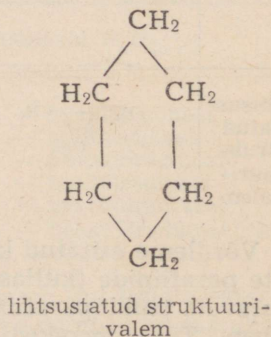
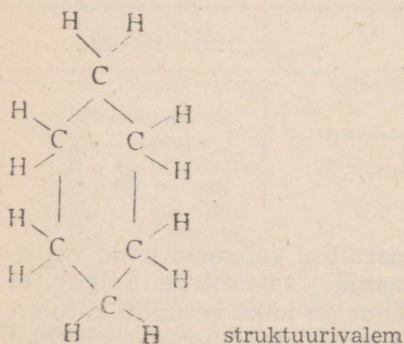


Tsüloparafiinide üldvalem on järgmine:

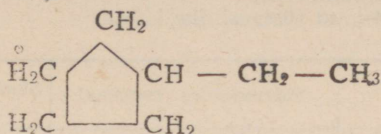


Kovalentsete üksiksidemete olemasolu tõttu süsiniku aatomite vahel sarnanevad tsükloparafiinid mitmetelt omadustelt küllastunud süsivesinikega (on keemiliselt vähe aktiivsed, vesiniku aatomid võivad asenduda teiste elementide aatomitega).

Mitmed tsükloparafiinid kuuluvad nafta koostisse (tsüklopentaan, tsükloheksaan jt.). Tsükloparafiinide esinemist mõnede naftaliikide koostises tõestas esimesena A. Butlerovi õpilane V. Markovnikov. Tsükloparafiinid on väga hinnatavateks keemiatööstuse tooraineteks. Nende üldnimetus on nafteenid. Tsükloheksaanist saadakse näiteks adipiinhapet, mis on omakorda lähteaineks sünteetilise kiudaine aniidi (nailoni) tootmisel. Tsükloheksaani struktuurivalem on järgmine:

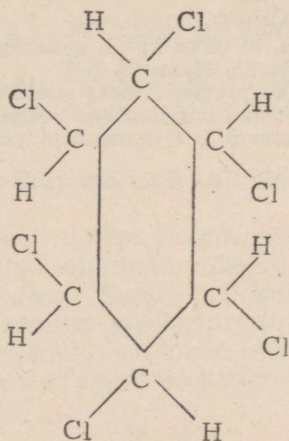


Tsükloparafiinide molekulides esinevad sageli külghahelad, näiteks:



Tsükloparafiinide molekulides olevate vesiniku aatomite asendamisel halogeenidega või teiste aatomite ning aatomite rühmadega moodustuvad suure praktilise tähtsusega ühendid, mida kasutatakse kasvustimulaatorina taimekasvatuses.

Tsükloparafiini — tsükloheksaani (C_6H_{12}) derivaadina võib vaadelda ka heksaklorotsükloheksaani (heksakloraani):



Nimetatud preparaati kasutatakse laialdaselt putukate tõrjeks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada süsivesiniku radikaali mõistet.
2. Seletada radikaalide moodustumist elektronilise teooria põhjal.
3. Moodustada ühevalentsed radikaalid küllastunud süsivesinike homoloogilise rea 5., 6., 7. ja 10. liikmest. Koostada nende radikaalide struktuurivalemid.
4. Koostada metaani klooriderivaatide elektronilised valemid. Tähistada neis valemites ühe-, kahe- ja kolmevalentsed radikaalid.
5. Milliseid ühendeid nimetatakse a) parafiinideks, b) tsükloparafiinideks?
6. Seletada elektronilise teooria põhjal süsiniku aatomite tsüklilise ahela teket butaanist, kasutades näitena tsüklobutaani molekuli tekkeprotsessi.
7. Kasutades tsükloparafiinide üldvalemit, arvutada, kui suur ruumala süsinikdioksiidi tekib ühe mooli tsükloparafiinide homoloogilise rea viienda liikme põlemisel.

8. Millest saadakse tsükloparafiine ja milleks neid kasutatakse?
9. Millise aine tekkimine kloori reageerimisel süsivesinikega on tunnuseks, et toimub asendusreaktsioon?
10. Täita tabel küllastunud süsivesinike kohta:

Süsivesinik		Süsivesiniku radikaal		Süsivesiniku halogeenderivaat	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem	Nimetus	Valem

11. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl$
 - b) $CH_4 \rightarrow C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Br$.
12. Kui palju a) hapnikku, b) õhku kulub gaasisegu põlemiseks, mis koosneb 80% CH_4 , 10% C_2H_6 , 6% H_2 ja 4% N_2 ?
Seejuures võtta hapniku protsendiliseks sisalduseks õhus 20%.
13. Kui suure ruumala võtavad normaaltingimustel enda alla a) 0,25 mooli metaani, b) 0,1 mooli etaani ja c) 6 mooli propaani?

III PEATÜKK

KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKUD.

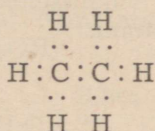
Küllastumata süsivesinikega tutvume etüleen (C₂H₄) ja atsetüleen (C₂H₂) näite varal.

§ 1. ETÜLEEN (ETEEN).

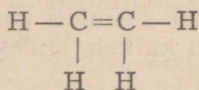
Etüleen on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga gaas. Õhust on ta kergem, vees praktiliselt ei lahustu. Etüleeni valem on C₂H₄.

1. Etüleeni molekuli ehitus.

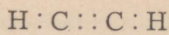
Etüleeni ehk eteeni valemi võrdlemisel küllastunud süsivesiniku etaani valemiga selgub, et etüleeni molekulis on vesiniku aatomeid kahe võrra vähem. Etaani molekulis saavutavad süsiniku aatomid püsiva elektronilise struktuuri (okteti) nelja elektronpaari abil. Seejuures süsiniku aatomeid seob vaid üks elektronpaar (kovalentne üksikside). Teised elektronpaarid seovad vesiniku aatomeid:



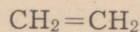
Millisel viisil saavutavad etüleeni süsiniku aatomid püsiva, kaheksaelektronilise väliskihi? Kuna süsiniku aatomid on neljavalentsed, tuleb oletada, et etüleeni molekulis on süsiniku aatomite vahel kaksikside (kaks elektronpaari). Seda on kinnitatud ka eksperimentaalselt. Etüleeni molekuli struktuur on seega järgmine:



struktuurivalem



elektroniline valem



lihtsustatud struktuuri-
valem

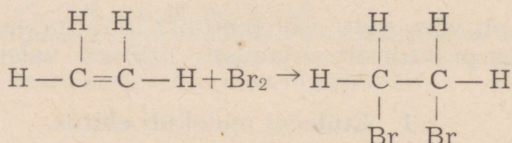
Etüleenile molekuli sellist ehitust kinnitavad ka tema keemilised omadused.

2. Etüleenile keemilised omadused.

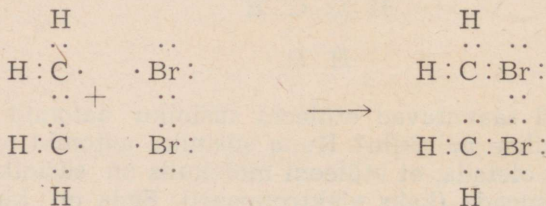
Etüleenile liitumisreaktsioonid.

Katse 1. Valame etüleeniga täidetud silindrisse broomivett ja loksutame. Jälgime broomivee värvust.

Reaktsiooni tulemusena tekib vaid üks produkt — dibrometaan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$):



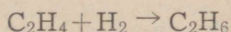
Broomi aatomid on liitunud etüleenile molekuliga. Kaksiksidet tekkinud ühendi molekulis süsiniku aatomite vahel ei esine. Broomile liitumine ongi võimalik vaid tänu kaksiksideme (elektronpaari) katkemisele etüleenile molekulis. Sellega vabaneb kummalegi süsiniku aatomil üks elektron (vaba valents), mis moodustab broomile aatomi ühe valentselektroniga uue elektronpaari. Viimane liidabki broomile aatomi:



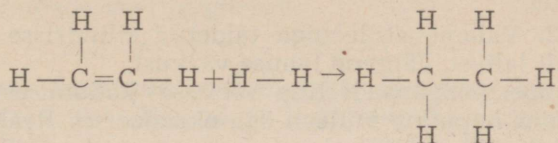
Seega tuleb kaksiksidet süsiniku aatomite vahel pidada nõrgaks kohaks, mis kergesti katkeb, andes vabu elektrone liitumisreaktsioonideks.

Etüleenile liitub kergesti ka kloor. Joodiga toimub liitumisreaktsioon aga raskemini. Vesiniku liitumine etüleenile kulgeb

hõlpsasti soojendamisel katalüsaatorite (näiteks pulbrilise nikli) juuresolekul:



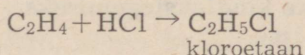
või



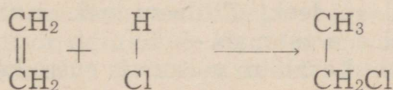
Vesiniku toimet etüleenisse katkeb samuti üks kaksiksidemetest süsiniku aatomite vahel ning vabanenud süsiniku valentsid küllastuvad vesiniku aatomitega. Tekib küllastunud süsivesinik — etaan.

Keemilist reaktsiooni, mille puhul toimub vesiniku liitumine küllastumata ühendile, nimetatakse hüdrokeenimiseks.

Liitumisreaktsiooni etüleeniga võivad astuda ka halogeenvesinikud. Näiteks kloorvesiniku liitumisel etüleenile saadakse küllastunud süsivesiniku etaani halogeenderivaat — kloroetaan:

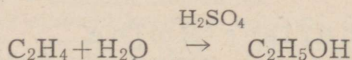


ehk

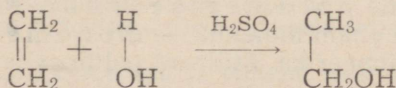


Kloroetaani ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) võib saada, nagu varemõpitud teame, ka etaani asendusreaktsioonil klooriga.

Etüleeni liitumisreaktsioon veega kulgeb katalüsaatori (selleks on väävelhape) juuresolekul. Nimetatud reaktsiooni tulemusena saadakse etüülalkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):



ehk



Võime astuda liitumisreaktsioonidesse* on etüleeni ja teiste küllastumata süsivesinike iseloomulikuks keemiliseks omaduseks.

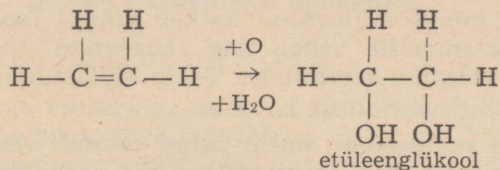
* Liitumisreaktsioon erineb ühinemisreaktsioonist selle poolest, et siin ei ühine võrdsed ainekogused. Süsivesinike molekulid võivad olla üsna suured, mispärast räägitaksegi massilt väiksemate ainekoguste liitumisest nendega.

Etüleeni oküdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Etüleeni iseloomulikuks omaduseks on ka tema võime kergesti oksüdeeruda.

Katse 2. Valame etüleeniga täidetud silindrisse kaaliumpermanganaadi lahust. Jälgime lahuse värvust.

Kaaliumpermanganaadi lilla värvuse kadumisest järeldame, et ta loovutas hapniku, etüleen aga oksüdeerus. Reaktsiooni tulemusena tekib etüleenglükool:

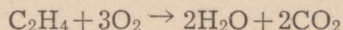


Ka siin toimub kaksiksideme katkemine ning küllastumata ühendist saadakse küllastunud.

Broomivett ja kaaliumpermanganaadi lahust kasutatakse küllastumata süsivesinike kindlakstegemiseks.

Etüleeni põlemine.

Katse 3. Süütame etüleeni peenekstõmmatud gaasijuhtetoru otsas. Jälgime etüleeni leeki. Etüleeni leek erineb metaani leegist. Suure leegi puhul see tahmab — toimub mittetäielik põlemine. Väiksema leegi puhul eraldub veeaur ja süsinikdioksiid:

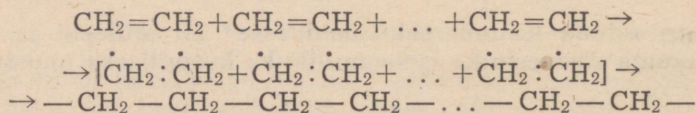


Etüleenis sisaldub protsentuaalselt rohkem süsinikku kui metaanis. Selle tõttu ei jõua osa süsinikku leegi sees ära põleda ja eraldub söeosakeste näol, mis kuumenedes hakkavad hõõguma ja muudavad leegi valgustavaks.

Etüleeni segu hapnikuga või õhuga annab süütamisel tugeva plahvatus.

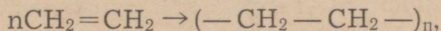
Etüleeni polümeriseerumine.

Etüleeni kui küllastumata süsivesiniku iseloomulikuks omaduseks on tema võime polümeriseeruda. Polümeriseerumisel ühinevad kaks või enam molekuli — monomeeri — suuremaks molekuliks — polümeeriks. Etüleeni polümerisatsiooni võib kujutada järgmiselt:



Reaktsioonitingimuste toimetel üks kaksiksidemetest etüleeni molekulides katkeb. Moodustub kahe elektroniga (vabade valentsidega) radikaal ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Palju selliseid radikaale ühineb

pikaks ahelaks. (Polümeeri pika molekuli otstes olevad vabad valentsid võivad küllastuda näiteks vesiniku aatomitega.) Tekkinud polümeeril kaksiksidemeid ei ole. Etüleenil polümeriseerumist võib avaldada veel järgmiselt:



kus n tähistab ühinenud monomeeride ja elementaarlülide arvu. Polüetüleenil ei muuda broomivee ja kaaliumpermanganaadi lahuse värvust. Miks?

Etüleenil polümeriseerumise tulemusena tekib tahke aine — polüetüleen. Polüetüleen on väärtuslik plastmass. Etüleenil polümeriseerumine kulgeb väga kõrgel rõhul (ligi 1000 at) ja temperatuuril umbes 200°C. Käesoleval ajal viiakse tänu katalüsaatorite kasutamisele reaktsioon läbi normaalarhul.

Polümerisatsiooniks nimetatakse ühe ja sama aine (monomeeri) mitme molekuli liitumist, mille tulemusena tekib sama elementaarse koostisega, kuid suurema molekulkaaluga uue aine molekul (polümeer).

Kõrvalprodukte polümerisatsioonil ei teki.

Kokkuvõte.

Etüleen on värvusetu, nõrga iseloomuliku lõhnaga gaas. Vees ta peaaegu ei lahustu. Etüleen põleb nõrgalt helenduva leegiga. Küllastumata süsivesinikuna on ta väga reaktsioonivõimeline. Etüleen oksüdeerub kergesti, astub liitumisreaktsioonidesse halogeenide ja vesinikuga ning polümeriseerub. Polüetüleen on kõrgeväärtuslik plastmass.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Koostada etüleenil struktuuri- ja elektroniline valem.
2. Dijodometaanil (CH_2I_2) kuumutamisel koos väsega tekib vask(I)jodiid ja etüleen. Kirjutada reaktsiooni võrrand struktuurivalemite abil nii, et oleks näha, kuidas aatomite rühmad ($\text{—CH}_2\text{—}$) ühinevad küllastumata süsivesiniku — etüleenil molekuliks.
3. Võrrelda etaani ja etüleenil keemilisi omadusi. Millest on tingitud omaduste erinevused? Vormistada võrdlusandmed tabeli kujul.
4. Mis on hüdrogeenimine? Tuua näide.
5. Kuidas on võimalik eristada etaani etüleenist?
6. Seletada etüleenil liitumisreaktsioone ja polümeriseerumist elektronilise teooria põhjal.
7. Kuidas on võimalik metaani ja etüleenil leegi järgi otsustada, kumb neist on küllastunud, kumb küllastumata süsivesinik?
8. Saada etüleenil ja tõestada, et ta on küllastumata süsivesinik.
9. Saada metaani ja tõestada, et ta ei kuulu küllastumata süsivesinike hulka.
10. Arvutada ühe liitri etüleenil kaal, tihedus vesiniku ja õhu suhtes.
11. Üks liiter etüleenil kaalub 1,25 g. Leida ühe moolil etüleenil kaal normaalingimustel. Kui suur on etüleenil molekulkaal?
12. Mitu liitrit õhku kulub 10 l etüleenil põlemiseks?
13. Mitu liitrit etüleenil kulub ühe kilogrammi dikloroetaani saamiseks?
14. Mitu liitrit etüleenil kulus 4 kg polüetüleenil valmistamiseks, kui saagise protsent on 80?

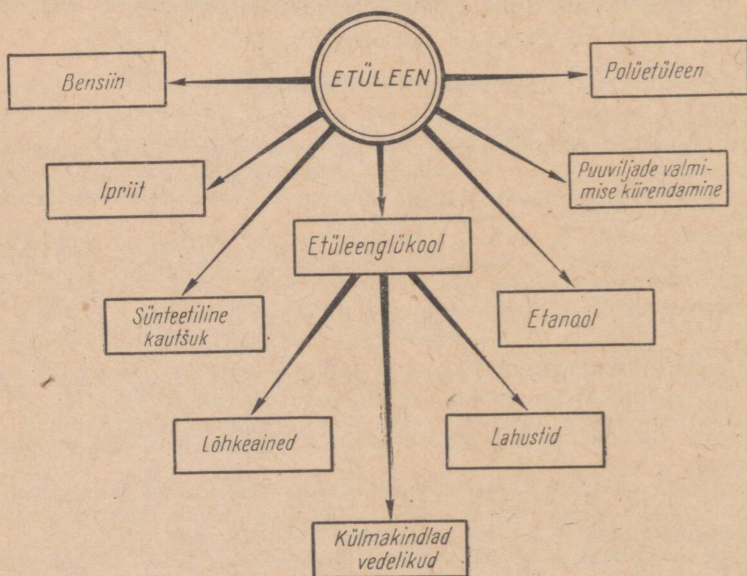
3. Etüleeni kasutamine.

Etüleen on tooraineks tähtsate keemiatööstuse saaduste valmistamisel. Etüleenist toodetavatest ainetest võib nimetada etüülalkoholi, polüetüleen, etüleenglükooli, kloroetaani, dikloroetaani jt. aineid.

Etüülalkoholi (C_2H_5OH) kasutatakse väga suurtes kogustes sünteetilise kautšuki tootmiseks. Polüetüleen $[(-CH_2-CH_2-)_n]$ on lähteaineiks paljude tarbeesemete tootmisel, samuti elektrijuhtmete isolatsioonkatte valmistamisel jm. Etüleenglükooli ($OH-CH_2-CH_2-OH$) kasutatakse külmaskindlates jahutusvedelikes. Gaasiline aine kloroetaan (C_2H_5Cl) leiab kasutamist meditsiinis paikselt toimendamisel ja jahutamisel. Tänu madalale keemispunktile ($+12^\circ C$) aurustub ta nahale sattudes kiiresti ning selle tulemusena toimubki jahtumine. Dikloroetaan ($C_2H_4Cl_2$) on heaks vaikude ja teiste orgaaniliste ühendite lahustiks. Teda kasutatakse ka riiete keemilisel puhastamisel jm.

Kõigi nimetatud ainete saamine etüleenist põhineb selle külmastumata süsivesiniku omadusel astuda liitumis- ja polümersatsioonireaktsioonidesse (vt. etüleen omadused).

Etüleen nagu atsetüleenigi kasutatakse ka autogeenkeevitusel. Õhus, mis sisaldab vähesel määral etüleen, valmivad mitmed puuviljad, nagu sidrunid, pirnid jt. palju kiiremini. Etüleen juhtimine kasvuhoone õhku soodustab ka tomatite ja teiste kultuuride kiiremat valmimist. Etüleen on lähteaineiks lõhkeainete ja mürkkeemikaalide tootmisel.



Joonis 7. Etüleen kasutamine.

Etüleen kasutatakse ka väga mürgise keemilise ründeaine — ipriidi valmistamiseks.

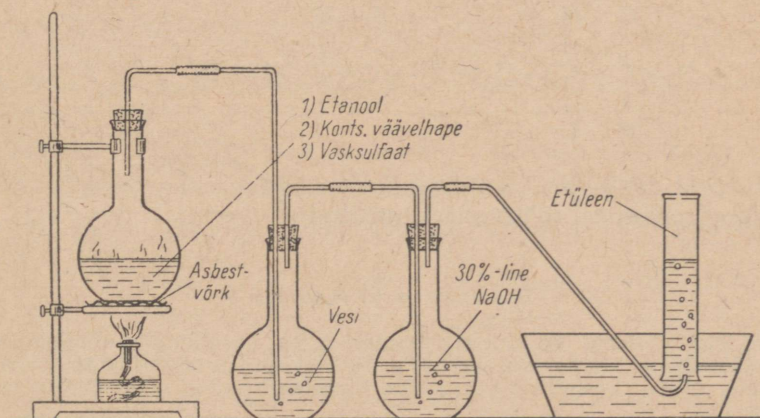
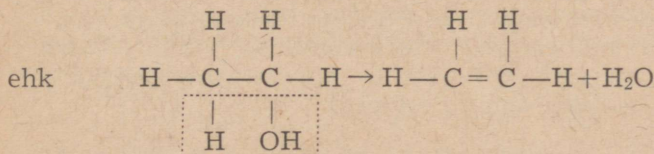
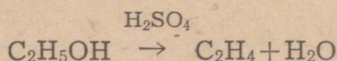
Etüleen kasutamisest annab piltliku ülevaate skeem joonisel 7.

4. Etüleen saamine.

Etüleen on looduses väga haruldane. Ta tekib tühistes hulka-des puuviljades nende valmimisel. Laboratoorselt saadakse etüleen etüülalkoholist selle soojendamisel koos kontsentreeritud väävelhappega.

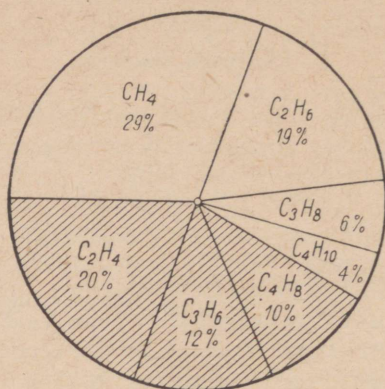
Katse. Valame kolbi, milles on umbes 10 ml etüülalkoholi, väikeste portsjonite kaupa 25 ml kontsentreeritud väävelhapet (joon. 8). (Ettevaatust! Aeg-ajalt segada, kanda kaitseprille!) Lisame saadud segule katalüsaatorina veidi vasksulfaati ning soojendame kolbi asbestvõrgul (gaasipõleti kasutamise korral — liivavannil). Tekkiva gaasi puhastamiseks juhime ta läbi gaasipesupudelite, millest esimeses on vesi, teises 30 %-line naatriumhüd-roksiidi lahus. Puhastatud etüleen kogume läbi vee silindritesse.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



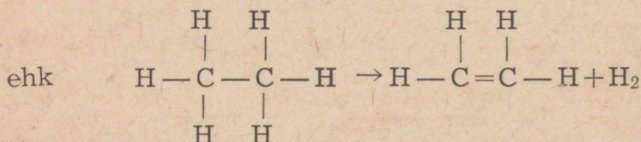
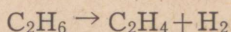
Joonis 8. Etüleen saamine etanoolist.

Nagu reaktsiooni võrrandist nähtub, kulgeb siin vastupidine protsess etüülalkoholi sünteesile etüleenist ja veest. Järelikult on see reaktsioon pöörduv.



Joonis 9. Nafta krakkgaaside keskmine koostis.

Tööstuses saadakse etüleeni peamiselt nafta töötlemisel (krakkimisel) tekkivatest gaasidest. Nagu joonisest 9 nähtub, esineb nafta krakkgaasides etüleeni 20%. Peaaegu niisama palju sisaldavad need gaasid küllastunud süsivesinikku etaani. Viimase dehüdrogeenimisel 600—700°C juures (hüdrogeenimise vastandprotsess) saadakse samuti etüleeni:



Etüleeni tekib märkimisväärtes kogustes ka kipsisöe ning põlevkivi termilisel töötlemisel (utmisel).

Küsimusi ja ülesandeid.

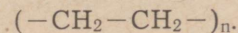
1. Millistel etüleeni omadustel põhineb tema kasutamine etüülalkoholi, polüetüleeni, kloroetaani ja teiste sünteetiliste produktide tootmiseks? Anda seletus keemiliste võrrandite kirjutamise ning elektronilise teooria abil.
2. Jutustada etüleeni kasutamisest.
3. Kuidas saadakse etüleeni a) tööstuslikult, b) laboratoorselt?

4. Kasutades õpikus toodud juhendeid, saada etüleenini ja tõestada, et ta on küllastumata süsivesinik.
5. Arvutada, mitu milliliitrit etüülalkoholi (erikaal 0,8) kulub 6 l etüleenini valmistamiseks.
6. Arvutada, mitu liitrit a) etüleenini, b) kloorvesinikku kulub 10 l vedela kloroetaani saamiseks (kloroetaani erikaal vedelas olekus on 0,9).
7. Mitu kilogrammi dikloroetaani võib saada 112 kg etüleenist?
8. Arvutada, mitu grammi etüülalkoholi kulub 3,75 g etüleenini valmistamiseks.
9. Kui palju etüülalkoholi vajatakse a) 0,1 mooli, b) 5,6 g, c) 1,12 l etüleenini saamiseks laboratoorselt?
10. Mitu liitrit a) etüleenini ja b) kloori kulub 5 mooli dikloroetaani saamiseks?

§ 2. POLÜETÜLEEN.

1. Polüetüleenini füüsikalised omadused.

Polüetüleenini omadused võivad olla mitmesugused, sõltuvalt sellest, kui palju monomeeri molekule on liitunud polümeeri molekuliks. Polüetüleenini valem on järgmine:



Arvu n , mis näitab polümeeris (makromolekulis) sisalduvate elementaarilülide arvu, nimetatakse polümerisatsiooniastmeks.

Polümerisatsiooni protsessi katkestades on võimalik saada soovitud polümerisatsiooniastmega polüetüleenini. Polüetüleenini omaduste ja kasutusalaade sõltuvust polümerisatsiooniastmest näitab järgmine tabel.

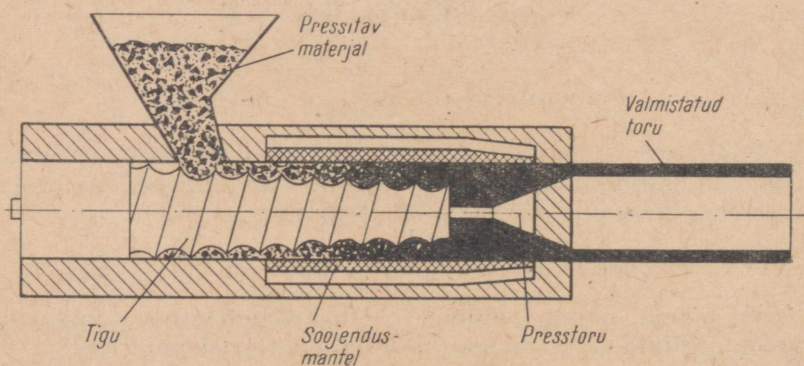
Tabel 4.

Polüetüleenini omaduste ja kasutusalaade sõltuvus polümerisatsiooniastmest.

Monomeer	Polümerisatsiooniaste	Molekulkaal	Omadused	Kasutamine
Etüleen C_2H_4	1	28	gaas	vt. etüleenini kasutamist
„	20	560	vedelik	määrdeõli
„	2000	56 000	elastne	elastsed kelmel, torud, pudelid jne.
„	6000—100 000	160 000—3 milj.	kõva ja tihe aine	kõvad torud, vastupidavad niidid jne.

Polümeerisatsiooniate näitab muidugi elementaarlülide keskmist arvu makromolekulis. Viimaste molekulkaal ei ole täpselt ühesugune.

Polüetüleeneseemed on tavaliselt valge värvusega, poolläbi- paistvad ja ilma erilise lõhnata. Nende pind tundub katsumisel rasvane. Väliselt meenutavad nad parafiini. Polüetüleen on veest kergem (erikaal 0,92). Polüetüleeneseeme see omadus võimaldab teda muust materjalist esemetest eristada. Polüetüleen lahustub kõrgemal temperatuuril tetraklorometaanis, benseenis jt. orgaanilistes lahustites. Polüetüleen ei juhi elektrit, ta on ka halb soojusjuht. Polüetüleeni vastupidavust soojendamisele proovime järgmise katse abil.



Joonis 10. Polüetüleeneseemete valmistamine rõhu all valamisel.

Katse 1. Soojendame polüetüleeni proovi (kile, plaadike, pudelikork jne.) nõrgalt põleti leegi kohal. Jälgime polüetüleeni järkjärgulist pehmenemist ja sulamist. Muudame pehmenenud eseme kuju klaas- või puupulga abil ning laseme tal jahtuda.

Omadust soojenemisel pehmeneda ja muutuda plastiliseks, jahutamisel aga uuesti kõvaks muutuda, säilitades seejuures endised omadused, nimetatakse termoplastilisuseks.

Polüetüleen on seega termoplastiline plastmass. See omadus võimaldab temast rõhu all valamisel esemeid toota, samuti aga ka purunenud esemeid uuesti ära kasutada. Termoplastilisus võimaldab ka rebenenud polüetüleenkilet kokku «keevitada».

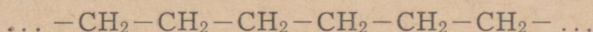
Katse 2. Asetame ühe polüetüleenkile ääre teisele, katame kiled paberilehga ning tõmbame kuumutatud klaaspulgaga mõned korrad mööda paberit kohalt, kus kiled teineteist katavad. Mis toimub kiledega? Kontrollime saadud liite tugevust.

Kodustes tingimustes kasutatakse «keevitamiseks» näiteks sooja triikrauda.

Polüetüleen, mida kasutatakse plastmass-esemete valmistamiseks, on tavaliselt muudetud graanuliteks või siis pulbriliseks.

2. Polüetüleeni keemilised omadused.

Polüetüleen ei sarnane parafiiniga mitte ainult väliselt. Ta on küllastunud süsivesinikega sarnane ka oma ehituselt:



Aatomite rühmad ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$) moodustavad polüetüleeni molekuli nn. lineaarse struktuuriga ahela. Selliste pik-kade niitjate ahelmolekulide vaheline külgetõmbejõud on tunduvalt suurem kui molekulidevaheline tõmbejõud näiteks madalmolekulaarsetes ainetes. Just molekulide lineaarse struktuuri ning suure molekulkaaluga seletatakse polüetüleeni suurt keemilist vastupidavust.

Kontsentreeritud hapete ja leelistega toime polüetüleenis.

Katse 1. Valame ühte katseklaasi kontsentreeritud väävelhapet, teise kontsentreeritud lämmastikhapet ja kolmandasse kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust. Asetame nüüd igasse katseklaasi ühe graanuli või tüki polüetüleeni. Kas on märgata keemilisele reaktsioonile iseloomulikke tunnuseid? Soojendame seejärel katseklaasi väävelhappe ja polüetüleeniga. Teeme järeldused polüetüleeni reageerimise kohta hapete ja leelistega tavalisel temperatuuril ning soojendamisel.

Oksüdeerijate toime polüetüleenis.

Katse 2. Valame ühte katseklaasi veidi broomivett ja teise kaaliumpermanganaadi lahust. Asetame neissse polüetüleeni graanuleid. Jälgime lahuste värvust. Võrdleme tulemusi etüleeni ja broomivee ning etüleeni ja kaaliumpermanganaadi vahel toimuva reaktsiooniga.

Millisesse süsivesinike klassi peaks kuuluma polüetüleen antud katse põhjal? Kuidas seletada, et polüetüleenil puuduvad küllastumata süsivesinikele iseloomulikud omadused, kuigi ta on nimetatud süsivesinike polümerisatsiooni produkt?

Polüetüleeni põlemine.

Katse 3. Asetame polüetüleeni proovi põleti leeki ja jälgime: a) kas polüetüleen põleb, b) kas ta jätkab põlemist ka siis, kui me ta leegist eemaldame, c) leegi värvust, d) kas ta põleb tahmava leegiga, e) põlemise kiirust, f) lõhna. Millised ained tekivad polüetüleeni põlemisel?

Kirjutada polüetüleeni põlemisreaktsiooni võrrand. Põletamise proov on oluliseks polüetüleeni määramise võtteks.

Kokkuvõte.

Polüetüleen on keemiliselt väga vastupidav. Tavalisel temperatuuril ei toimi temasse happed, leelised ega oksüdeerijad. Polüetüleen põleb sinaka leegiga, eritades parafiini lõhna.

3. Polüetüleeni kasutamine.

Tutvume polüetüleeni kasutamisega seoses nende omadustega, millel ta kasutamine põhineb.

Tabel 5.

Polüetüleeni kasutamine.

Omadused	Kasutusala
Ei juhi elektrit	Elektriisolatsiooni materjal (kaablite, juhtmete isolatsioonikihi valmistamiseks)
Halb soojusjuht, polüetüleenist kile laseb läbi ultraviolettkiiri	Polüetüleenist kelmeid kasutatakse lavade ja kasvuhoonete katteks silikaatklaasi asemel
Polüetüleenist kelmed on vee- ja õhukindlad	Pakkematerjal (hea isoleerituse tõttu õhust ja veeaurust ei rikne toiduained polüetüleenist pakendis pika aja vältel ning masinaosad ei korrodeeru)
Tugevus, vastupidavus löökidele, erikaal	Polüetüleenist torusid, kraane jm. kasutatakse veevarustuse ja kanalisatsioonitöödel. Polüetüleenist torud ei lõhke, kui vesi neis külmub ja nad on ka kergemad kui metalltorud
Keemiline vastupidavus	Kerged ja mittepurunevad esemed, mänguasjad, hügieenilised toidunõud jm.
	Aparaadid ja nende detailid (ventiilid, siibrid jm.), mis töötavad agressiivsete (keemiliselt aktiivsete) ainete mõju piirkonnas. Samuti taara nimetatud ainete säilitamiseks ja transpordiks. Polüetüleenist esemed ei korrodeeru. Korgid kontsentreeritud hapete pudelitele jm.

Polüetüleenist esemete kasutamisel tuleb teada, et soojendamisel (üle 100°C) need pehmenevad ning deformeeruvad.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse polümerisatsiooniks? Kirjutada etüleeni polümerisatsioonireaktsiooni võrrand.
2. Mis on polümerisatsiooniate ja kuidas sõltuvad sellest polüetüleeni omadused ja kasutamine?
3. Jutustada polüetüleeni füüsikalistest omadustest.
4. Milliste omadustega plastmasse nimetatakse termoplastilisteks plastmassideks? Kuidas kasutatakse ära polüetüleeni termoplastilisust?
5. Millega on seletatav polüetüleeni suur keemiline püsivus?
6. Jutustada polüetüleeni keemilistest omadustest.

7. Jutustada polüetüleenil kasutamist seoses omadustega, millel tema kasutamine põhineb.
8. Illustreerige polüetüleenil füüsikaliste omaduste esitamisel toodud tabeli andmete põhjal loodusseadust, mille kohaselt muudatused kvantiteedis kutsuvad esile muudatusi kvaliteedis.
9. Milliseid polüetüleenil omadusi saab kasutada polüetüleenist esemete äratundmiseks?
10. Määrata, kumb antud aineproovist on polüetüleen.
11. Teha katseid, mis iseloomustavad polüetüleenil vastupidavust hapete, leeliste ja oksüdeerijate toimele.
12. Arvutada, mitu liitrit etüleenil kulub polümerisatsiooni, kui saadi 5 kg polüetüleenil ja saagise protsent oli 90.
13. Polüetüleenil molekulkaaluga 600 ümber on viskoosne vedelik, mis leiab kasutamist määrdeainena. Milline on selle polümeeri polümerisatsiooniaste?
14. Kui palju hapnikku kulub 40 g polüetüleenil põlemiseks?

§ 3. ÜLDMÕISTEID KÕRGMOLEKULAARSETEST AINETEST (POLÜMEERIDEST).

Polümeeride molekulid sisaldavad tuhandeid aatomeid ning on tavaliste molekulidega võrreldes hiiglasel. Seepärast nimetatakse neid molekule makromolekulideks ja aineid kõrgmolekulaarseteks. Kõrgmolekulaarsed ained võivad olla kas looduslikud (tähtlik, kautšuk, tselluloos, valgud) või siis sünteetilised (polüetüleen, polüvinüülkloriid, polüstürol jt.). Sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ainetest toodetakse tänapäeval järjest enam selliseid tähtsaid materjale, nagu plastmassid, kiudained, kautšuk jne.

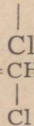
NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuse kohaselt suureneb lähema seitsme aasta jooksul plastmasside ja sünteetiliste vaigude tootmine võrreldes 1963. aastaga 6—6,9-kordseks ja keemiliste kiudude tootmine 4,4-kordseks.

Järgnevalt käsitleme kokkuvõtlikult neid uusi mõisteid, mis on vajalikud kõrgmolekulaarsete ainete ehk polümeeridega tutvumisel.

1. Polümeeride molekulkaal, struktuur ja omadused.

Polümeeride molekulkaal sõltub polümerisatsiooniastmest ning võib ulatuda tuhandete ja isegi miljonite süsinikuühikuteni. Seejuures on polümeeri molekulkaal tema keskmiseks molekulkaaluks (näiteks polüvinüülkloriid, mille keskmine molekulkaal on 100 000, võib sisaldada molekule molekulkaaluga 10 000—150 000).

Polümeeride struktuuri iseloomustab ühe ja sama elementaarlüli kordumine. Polüetüleenil on selliseks lülis aatomiterühm $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, polüvinüülkloriidil * $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



* Polüvinüülkloriid tekib vinüülkloriidi ($\text{CH}_2=\text{CH}$) polümeriseerumisel.

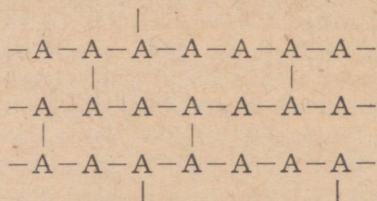
Etüleenist tuletatud radikaali ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) nimetatakse vinüülradikaaliks.

Süsiniku aatomite ahel on tegelikult lainjas, siksakiline. Vesiniku (polüvinüülkloriidis ka kloori) aatomid on süsiniku aatomitega vahetult seotud, moodustades kompaktse molekuli.

Kõrgmolekulaarsete ainete omadused sõltuvad paljus ka nende molekulide sisemisest geomeetrisest struktuurist. Tehakse vahet polümeeride ahelstruktuuri ja kolmemõõtmelise struktuuri vahel.

Ahelstruktuur esineb näiteks polüetüleenil, polüvinüülkloriidil ning sünteetisel kautšukil. Ahelstruktuuriga ained sulavad kuumutamisel, muutudes seejuures viskoosseiks vedelikeks, nad lahustuvad mõnedes orgaanilistes lahustites. Ahelstruktuuriga polümeeride tugevus suureneb polümerisatsiooniastme suurenemisega.

Kolmemõõtmeline struktuur esineb näiteks kummil. Selline struktuur tekib ahelstruktuuriga polümeeride molekulide keemilisel ühinemisel. Kui elementaarlülisid tähistada tähega A, siis saame kolmemõõtmelist struktuuri kujutada tasapinnal järgmiselt:



Kolmemõõtmelise struktuuriga ained sulavad ning lahustuvad raskesti ja on kõvad.

Kõrgmolekulaarsetel ainetel puudub kindel sulamispunkt. Nad sulavad teatud temperatuurivahemikus, pehmenedes seejuures järk-järgult, või ei sula üldse, vaid lagunevad. Järelikult neid ei saa destilleerida.

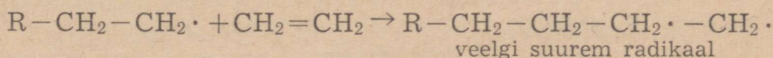
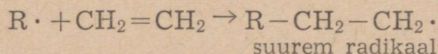
Polümeerid kas ei lahustu üldse või lahustuvad halvasti, moodustades viskoosseid lahuseid. Polümeeride suur mehhaaniline tugevus põhineb sellel, et neil on suuremad molekulidevahelised tõmbejõud (molekule tõmbab üksteise poole tohtu hulk lülisid).

2. Polümerisatsiooni reaktsiooni kemism.

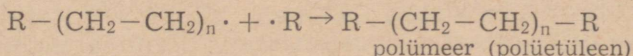
Polümeerid tekivad monomeeride ühinemisel. Ühinemine toimub juhul, kui monomeeri molekul sisaldab kaksiksidemeid. Kui kahest süsiniku aatomite vahelisest sidemest teine vabaneb, tekkivad keemiliselt aktiivsed radikaalid (vabade valentssidemetega). Need ühinevad omavahel või teiste radikaalidega. Ühinemis-

protsess toimub järk-järgult. Radikaalide tekkimise kutsuvad sageli esile valgus ja soojendamine, paljudel juhtudel aga kasutatakse selleks initsiaatorite toimet. Initsiaatoriteks kasutatakse näiteks vesinikperoksiidi ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$), bensoüülperoksiidi jt. Peroksiidides sisalduvad ebapüsivad «hapnikusillad» $-\text{O}-\text{O}-$ katkevad kergesti, kusjuures moodustuvad vabad radikaalid. Need vabu valentssidemeid sisaldavad radikaalid (on tähistatud tähega R) ühinevadki kõigepealt monomeeri molekuliga, moodustades nüüd juba suurema radikaali.

Etüleenil polümerisatsiooniprotsessi võib sellest lähtudes kujutada järgmiselt:



Tekkinud suurem radikaal ühineb nüüd ikka uue ja jälle uue monomeeri molekuliga, kuni ühineb lõpuks teise radikaaliga ja polümerisatsioon lõpeb:



Initsiaatori radikaalid ($\cdot \text{R}$) jäävad polümeeri koostisse ahela otstes. Seega erineb initsiaator katalüsaatorist, mis pärast reaktsiooni regenereerub.

Initsiaator on see aine, mis kutsub esile polümerisatsiooni ahelreaktsiooni.

Kõrgmolekulaarseid aineid saadakse peale polümerisatsiooni protsessi veel polükondensatsiooni teel. Selle reaktsiooniga tutvume hiljem.

§ 4. ETÜLEENI HOMOLOOGILINE RIDA.

Tuntakse süsivesinikke, mis nii omaduste kui ka ehituse poolest on sarnased etüleeniga. Niisuguseid süsivesinikke nimetatakse etüleenirea süsivesinikeks ehk olefiinideks (nimetus «olefiinid» on tuletatud sõnast *oleum*, mis tähendab õli).

Olefiinid moodustavad etüleenilise homologilise rea, kusjuures nende molekulide koostisse kuulub üks kaksikside.

Võrdleme etüleenilise ja metaanirea süsivesinike nimetusi ja valemiteid.

Tabel 6.

Etüleen- ja metaanirea süsivesinikud.

Metaanirea süsivesinikud C_nH_{2n+2}		Etüleenirea süsivesinikud C_nH_{2n}	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem
Etaan	CH_3-CH_3	Etüleen (eteen)	$CH_2=CH_2$
Propaan	$CH_3-CH_2-CH_3$	Propüleen (propeen)	$CH_2=CH-CH_3$
Butaan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Butüleen (buteen)	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$

Etüleenirea süsivesinikud sisaldavad vastavate metaanirea süsivesinikega võrreldes kahe aatomi võrra vähem vesinikku.

Seega on etüleenirea süsivesinike üldvalem järgmine:



Rahvusvahelise nomenklatuuri järgi on etüleenirea nimetuse lõpuks «-een» (eteen, propeen, buteen, penteen jne.). Üldtuntud on need ühendid ka lõpuga «-üleen».

Füüsikaliste omaduste poolest on etüleenirea liikmed sarnased metaanirea vastavate liikmetega.

Tabel 7.

Etüleenirea süsivesinike füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Agregaatolek harilikul temperatuuril	Sulamispunkt	Keemispunkt
Etüleen	C_2H_4	gaas	-169,2	-103,8
Propüleen	C_3H_6	gaas	-185,2	-47,7
Butüleen	C_4H_8	gaas	-185,3	-6,3
Pentüleen	C_5H_{10}	vedelik	-165,2	+30,1

Tabelist selgub, et kolm esimest etüleenirea liiget on tavalistel tingimustel gaasid, alates pentüleenist vedelikud ning alates $C_{19}H_{38}$ -st tahked ained.

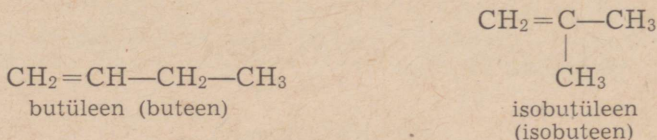
Olefiinide kõige iseloomustavamaks keemiliseks omaduseks on nende astumine liitumisreaktsioonidesse halogeenide ja vesinikuga. Halogeenid liituvad olefiinidega eriti kergesti. Broomivee lisamisel küllastumata süsivesinikule toimub silmapilkselt liitumisreaktsioon, mida on võimalik järeldada broomivee valastumisest. Seega broomivesi on kaksiksideme reaktiiviks. Igale olefiini molekulile võib liituda kaks halogeeni või kaks vesiniku aatomit.

Olefiinide teiseks huvitavaks omaduseks on nende reageerimine hapnikuga. See ilmneb selgesti näiteks katsetest kaaliumpermanganaadiga. Oksüdeerudes selle aine hapniku arvel, muudavad olefiinid kaaliumpermanganaadi lahuse värvust. Ka kaaliumpermanganaadi lahus on küllastumata ühendite reaktiiviks.

Olefiinide kolmandaks iseloomulikuks omaduseks on nende võime polümeriseeruda. Tänapäeval toodetakse polüpropüleen ja polübutüleen katalüsaatorite abil madalal rõhul, samuti nagu saadakse polüetüleen. Neid kõrgeväärtuslikke polümeere toodetakse suurtes kogustes nagu polüetüleenigi. Omadustelt sarnanevad nad polüetüleeniga.

Polüpropüleen on kõige kergemaks sünteetiliseks kiudaineks. Polüpropüleenist materjalid ei ima endasse niiskust ning on niisama tugevad kui kaproon, seejuures aga viimasest tunduvalt odavamad.

Etüleenirea süsivesinikud moodustavad isomeere nii nagu küllastunud süsivesinikud. Näiteks:



Etüleenirea süsivesinikke saadakse nafta krakkgaasidest, mis osutusid varem jääkaineteks. Praegu on nii etüleen kui ka propüleen ja butüleen keemiatööstuse tähtsateks tooraineteks. Propüleenist valmistatakse näiteks glütseriini, teda vajatakse sünteetiliste pesemisvahendite, lahustite, jahutusvedelike ja muude ühendite tootmiseks. Butüleen on lähteaineks sünteetiliste pesemisvahendite, sünteetilise kautšuki, määrdeõlide jm. tootmisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas liigitatakse kõrgmolekulaarseid aineid? Tuua näiteid.
2. Mida mõistetakse polümeeride a) ahelstruktuuri, b) kolmemõõtmelise struktuuri all ja kuidas sõltuvad polümeeride omadused nende sisemisest struktuurist?
3. Nimetada kõrgmolekulaarsetele ainetele iseloomulikke omadusi.
4. Milles seisneb erinevus katalüsaatori ja initsiaatori vahel? Seletada initsiaatori osa polümerisatsioonis.
5. Milline on etüleeni homoloogilise rea homoloogiline vahe?
6. Millistel süsivesinikel on sama üldvalem kui olefiinidel?
7. Millega seletada etüleeni homoloogilise rea liikmete a) sarnasusi, b) erinevusi?
8. Nimetada olefiinide reaktiive. Millistel omadustel põhineb vastavate reaktiivide kasutamine?

9. Koostada propüleen ($\text{CH}_2=\text{CH}$) ja butüleen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) polümeeri-
- CH_3

CH_3
- satsiooni reaktsiooni võrrandid.
10. Koostada isomeersetete olefiinide struktuurivalemid, kui nende tihedus vesiniku suhtes on 28.
11. Kas võib valemi C_6H_{12} põhjal öelda, et meil on kindlasti tegemist etüleenirea liikmega? Miks?
12. Teha kindlaks, kas antud a) gaas, b) vedelik sisaldab kaksiksidemega ühendeid.
13. Kuidas saab kindlaks teha, kas gaasiballoonis on propaan (C_3H_8) või propüleen (C_3H_6)?
14. Mitu liitrit vesinikku kulub 60 g gaasisegu küllastamiseks, mis sisaldab 80% etüleen ja 20% propüleen?

§ 5. DIEENID EHK DIOLEFIINID.

Dieenid ehk diolefiinid kuuluvad kõrvuti etüleenirea liikmetega küllastumata süsivesinike hulka. **Dieenidel esineb molekulis kaks kaksiksidet**, millest ka nende nimetus (kreeka-keelne liide «di-» tähendab «kaksik-», «kaks»). Niisiis on dieenide küllastamatuse aste veelgi suurem kui olefiinidel.

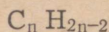
Olefiinide ja dieenide valemid ning nimetused on võrdlevalt esitatud järgmises tabelis.

Tabel 8.

Olefiinid ja dieenid.

Olefiinid C_nH_{2n}			Dieenid $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$		
Nimetus	Valem	Lihtsustatud struktuurivalem	Nimetus	Valem	Lihtsustatud struktuurivalem
Propüleen	C_3H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Propa-		
Butüleen	C_4H_8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	dieen ehk		
Metüül-	C_5H_{10}	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	alleen	C_3H_4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
butüleen		CH_3	Butadien	C_4H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
			Isopreen	C_5H_8	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
			ehk me-		CH_3
			tüülbuta-		
			dieen		

Dieenide ehk diolefiinide homoloogilise rea üldvalemiks on:



Propadien ja butadien on normaaltingimustel gaasid, isopreen on aga vedelik.

Kahe kaksiksideme tõttu molekulis on dieenid väga aktiivsed. Nii nagu olefiinid astuvad ka dieenid liitumisreaktsioonidesse, oksüdeeruvad ning polümeriseeruvad kergesti.

Dieene saadakse samuti nagu olefiinegi nafta krakkgaasidest ning mitmetel sünteesidel.

Dieenidest on keemiatööstuse toorainena väga tähtsad butadien ja isopreen, millest valmistatakse sünteetilist kautšukit.

§ 6. KAUTŠUK JA KUMMI.

Kautšuk on tänapäeva tehnikas niisama tähtsal kohal kui plastmassid, teras, kivisüsi või nafta. Ei leidu peaaegu ühtki rahvamajandus- või tööstusharu, kus ei kasutataks kummit. Autokummid, ülekanerihmad, transportööriidid, torujuhtmed, mitmesuguste aparaatide osad ja voodrid, isolatsioonimaterjalid, laboratooriumis kasutatavad voolikud ja korgid on valmistatud kummist. Kalossid, kummeeritud riidest jalatsid ja riietusesemed, laste kummist mänguasjad jm. leiavad kasutamist meie igapäevases elus.

Kummi suure tähtsuse ja laia kasutusala tõttu on kummitootmine üheks tähtsamaks keemiatööstuse haruks. Kummitoodete põhitooraineks on kas looduslik või sünteetiline kautšuk.

1. Looduslik kautšuk.

Esimesed teated looduslikust kautšukist saabusid Euroopasse XV sajandi lõpul, pärast Ameerika avastamist Kolumbuse poolt. Kolumbuse reisikaaslased nägid Ameerikas, kuidas indiaanlased mängisid mingist tumedast aineksest palliga — see oligi kautšuk. Sõna «kautšuk» tähendab indiaani keeles «puu pisarad» (kaa — puu, o-tšu — nutma). Täpsemalt aga saadi kautšuki omadustest teada alles XVIII sajandi keskel. Ning XIX sajandi algul hakati ka Euroopas praktiliselt kasutama kautšukit. Kummitööstus tekkis 1839. aastal, kui töötati välja kummi valmistamisviisi kautšukist.

Käesoleval ajal saadakse looduslikku kautšukit peamiselt troopilise kautšukipuu — hevea (*Hevea brasiliensis*) piimmahlast



Joonis 11. Hevea mahla tilk mikroskoobis.

nn. lateksist. Kautšukipuid kasvatatakse spetsiaalsetes istandikes, mis asuvad Lõuna-Ameerikas, Aafrikas ja Edela-Aasias.

Hevea mahl meenutab väliselt piima. Temas leiduvad väikesed kolloidsed kautšukiosakesed (joonis 11).

Kautšukipuu koor all asuvad kanalikesed, milles asub lateks. Lateksi kogumiseks tehakse kautšukipuu koorde sisselõiked (nagu neid meil mändidele tehakse vaigu kogumiseks). Neist hakkab tilkhaaval lateksit nõrguma.

Saadud heveamahl (lateks) kujutab endast kolloidi, mis elektrolyütide (äädikhape jt.) ning soojuse toimetel koaguleerub, moodustades elastse aine — kautšuki. Käesoleval ajal tuntakse palju lõunamaa päritoluga taimeliike, mis sisaldavad kautšukit. Nõukogude Liidu lõunosas — Kesk-Aasias, Kaukaasias ja Krimmis leidub kautšukit sisaldavaid taimi, nagu hondrilla, tausagõss, koksagõss, krõmsagõss jt. Vaatamata sellele et kautšukisisaldus on neis küllalt kõrge, ei tasu nende töötlemine materjali vähesuse ja kuluka tootmisprotsessi tõttu.



Joonis 12. Tausagõssi juurtes on kuni 40% kautšukit.

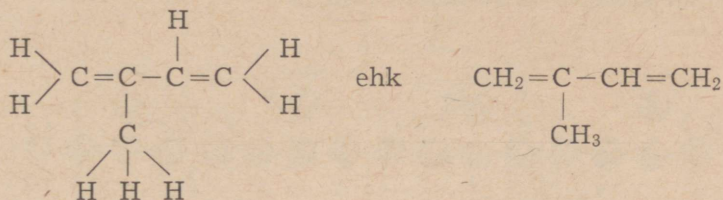


Joonis 13. Hondrilla sisaldab kuni 9% kautšukit.

2. Loodusliku kautšuki koostis ja ehitus.

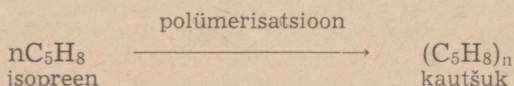
Kautšuki koostist uuriti juba XIX sajandi esimesel poolel, mil selgitati, et kautšuk koosneb süsinikust ja vesinikust ning et kautšuki molekul on hiiglasuur. See, milline on peamine kautšuki koostisse kuuluv süsivesinik, tehti kindlaks kautšuki kuivdestillatsiooni ehk utmise abil.

Kautšuki peamiseks koostisosaks on küllastumata süsivesinik — diene isopreen (C_5H_8), mille struktuurivalem on järgmine:



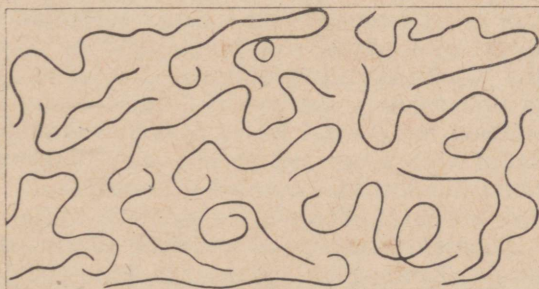
Isopreeni kuumutamisel koos kontsentreeritud soolhappega tekib kautšuk, mis utmisel annab uuesti isopreeni. Siit järeldub, et looduslik kautšuk on looduslik kõrgmolekulaarne aine, polümeer.

Heveast saadud toorkautšuki molekuli keskmine molekulkaal on umbes 150 000. Isopreeni polümeeri — naturaalse kautšuki moodustumist võib kujutada järgmiselt:



Isopreeni polümerisatsioonireaktsioon toimub valguse, soojuste, rõhu ja eriti katalüsaatorite mõjutusel.

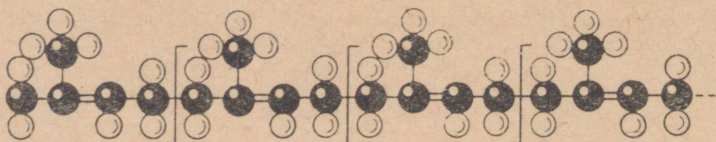
Isopreeni struktuuri kindlaksmääramine, samuti ka ta polüme-



Joonis 14. Kautšuki molekulide paiknemine.

risatsiooni selgitamine aitas luua teaduslikke aluseid sünteetilise kautšuki tootmiseks.

Millega seletada aga polümeerse aine — kautšuki elastsust? Kautšuki molekulid on ju samuti lineaarsed nagu näiteks polüetüleenilgi. Selle omaduse mõistmiseks vaatleme skeemi joonisel 14. Nagu näha, on niitidena kujutatud kautšuki lineaarsed molekulid keerdunud, üksteise vahele põimunud, isegi rõngasse tõmbunud. See teebki kautšuki elastseks. Venitamisel omandab kautšuki makromolekulide ahel sirge kuju, jõu mõju lõppedes lähevad aga molekulid esialgsesse asendisse tagasi.



Joonis 15. Kautšuki molekuli mudel. Süsiniku aatomid on kujutatud mustade, vesiniku aatomid valgete ringikestena. Sulgudega on eraldatud üksikud isopreeni molekulid.

3. Sünteetiline kautšuk.

Teinud kindlaks loodusliku kautšuki ehituse, hakkasid keemikud üritama kunstliku kautšuki saamist süsivesinike polümeerimise teel.

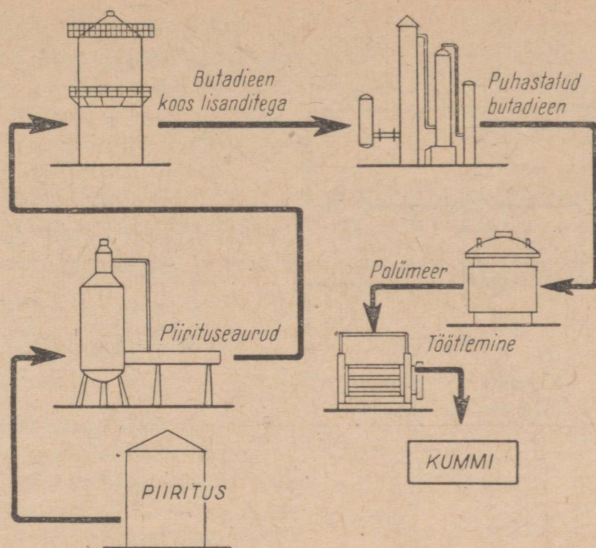
Esimesena õnnestus see Butlerovi õpilasel vene keemikul I. Kondakovil * 1900.—1904. a. Kondakov avastas, et vedel süsivesinik koostisega C_6H_{10} , nn. dimetüülbutadien võib pikemaajasel säilitamisel või soojendamisel muutuda kautšukiks.

Esimese maailmasõja ajal toodeti Saksamaal Kondakovi avastust kasutades tööstuslikus ulatuses kunstlikku kautšukit. Kuna saadud kautšuk oli aga omadustelt halb ja tootmine kulukas, siis lõpetati tema tootmine pärast sõja lõppu 1918. a.

NSV Liidus puudusid kautšukipuude istandused. Rahvamajandus vajab aga üha rohkem kautšukit. Osaliselt suudeti kautšukivajadust rahuldada meie maal kasvatatavatest kautšukitaimedest saadava kautšuki abil. Kuid sellest oli vähe. Vältimatu oli sünteetilise kautšuki tööstusliku saamisviisi leiutamine.

1926. aastal kuulutas Nõukogude valitsus välja rahvusvahelise konkursi parimale sünteetilise kautšuki tööstusliku valmistamise menetlusele. Konkursist võtsid osa ka nõukogude keemikud — akadeemik A. Favorski õpilased. Töötati välja mitmed

* I. Kondakov töötas professorina ka Tartu ülikoolis.



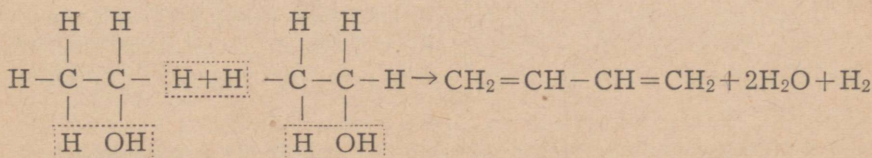
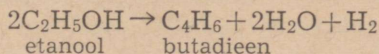
Joonis 16. Sünteetilise kautšuki saamine
S. Lebedevi menetlusel.

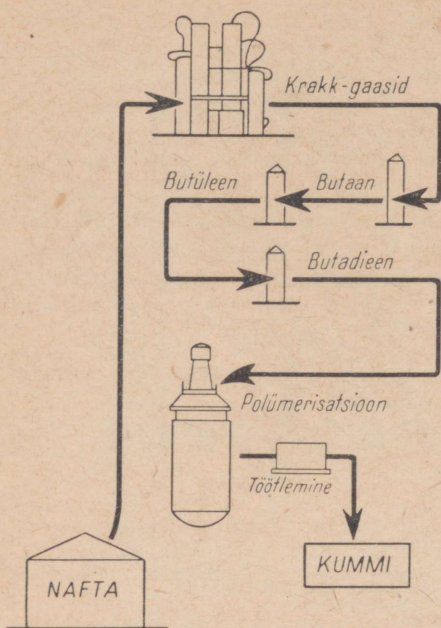
sünteetilise kautšuki tootmise menetlused. Vastu võeti neist aga ainult kaks.

Parima lahenduse sünteetilise kautšuki probleemile andis akadeemik S. Lebedev, kes koos kaastöolistega töötas 1928. aastal välja otstarbeka meetodi.

Juba 1909. a. avastas Lebedev, et gaasiline aine butadien (divinüül) annab suurepärase kautšukit. Kautšuki tööstuslikuks tootmiseks oli tarvis odavat toorainet, butadien oli aga väga kallis. Lebedevil ja tema kaastöolistel õnnestus leida tööstuslik viis butadieni valmistamiseks suhteliselt odavast toorainest, nimelt etanoolist ehk etüülalkoholist.

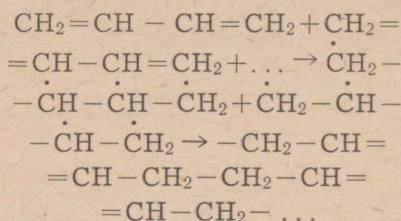
Butadieni saadakse etanooliaurude juhtimisel üle kuuma katalüsaatori (Al_2O_3 ja ZnO segu). Seejuures toimub alkoholi dehüdratatsioon (vee eraldumine) ja dehüdrogeenimine (vesiniku eraldumine):





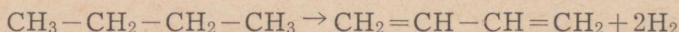
Joonis 17. Sünteetilise kautšuki tootmine naftaproduktidest B. Bözovi meetodil.

Butadien polümeriseerub metalse naatriumi kui katalüsaatori juuresolekul sünteetiliselt butadien kautšukiks ehk divinüül kautšukiks (buuna *):



Juba 1930. aastal lasti käiku esimene katsetehas sünteetilise kautšuki tootmiseks Lebedevi meetodil. 1932. aastal lasti esmakordselt maailmas käiku suurtootuslik sünteetilise kautšuki tehas. Käesoleval ajal toodetakse sel viisil sünteetilist kautšukit mitte ainult Nõukogude Liidus, vaid ka välismaal.

Sünteetilise kautšuki tooraineks ei ole aga tänapäeval enam teraviljast või kartulist saadud etanool. Viimast toodetakse nüüd saepurust ja puidujäätmetest. Butadieni toodetakse ka butaanist selle dehüdrogeenimisel:



Nõukogude õpetlane, professor B. Bözov töötas välja teise vastuvõetava sünteetilise kautšuki tootmise menetluse. Bözov ja tema kaastöölised kasutasid aga lähteainena naftaprodukte (joonis 17).

Bözovi meetodit täiendas akadeemik N. Zelinski.

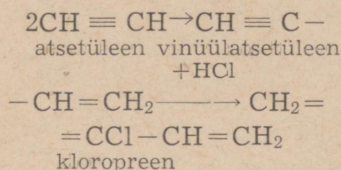
Lebedevi töödega on tihedalt seotud tema õpetaja A. Favorski tööd, kes esimesena maailmas töötas välja praktiliselt kasutatava isopreeni sünteesi.

Favorski tööde alusel töötasid nõukogude keemikud välja meetodi kautšuki saamiseks atsetüleenist. Selle sünteesi olemus seisab järgmises: atsetüleen muutub vask(I)kloriidi toimel vinüülats-

* Nimetus «buuna» tuleneb nimetustest «butadien» ja «naatrium».

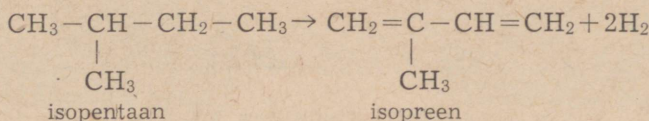
tüleeniks, mis kergesti liitub kloorvesinikuga ja moodustab kloropreeni (joonis 18).

Kloropreeni saamise protsessi võib lihtsustatult kujutada järgmiselt:



Kloropreeni polümeriseerumise saaduseks on suurepärase omadustega kloropreenkautšuk ($\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$)_x, mida tuntakse sovpreeni nimetuse all.

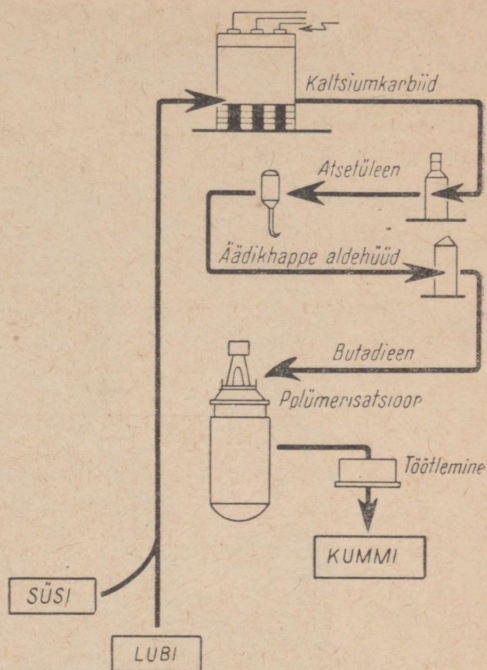
Teatavasti on looduslik kautšuk oma koostiselt isopreenkautšuk. Kuna naturaalse kautšuki ressursid on piiratud, saadakse tänapäeval ka sünteetilist isopreenkautšukit. Isopreeni toodetakse kas pentaanist või siis naftagaasidest saadud isopentaanist:



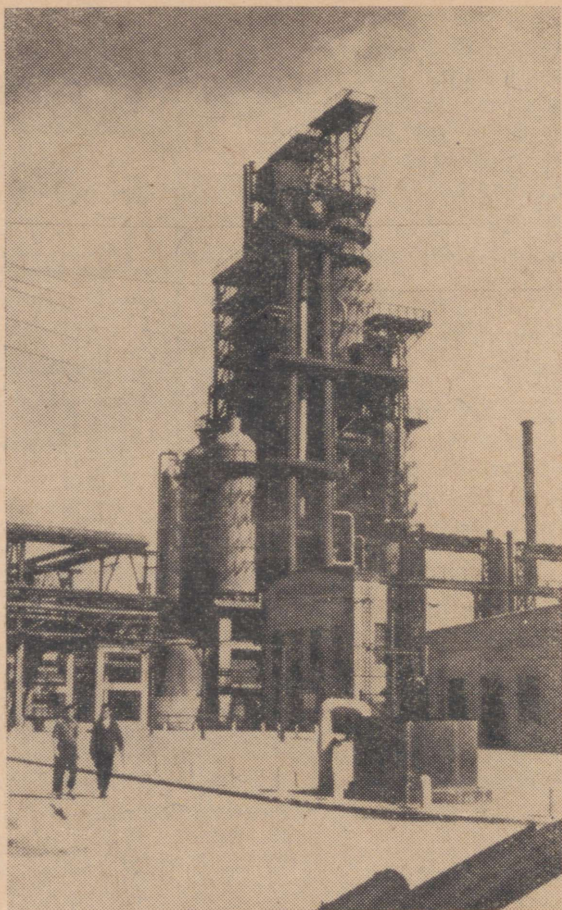
Isopreenkautšuki puuduseks on tema lahustumine bensiinis ja petrooleumis. Kummi aga tursub nendes. Madalamal temperatuuril kaotab isopreenkautšuk elastsuse.

On välja töötatud väga palju erinevaid sünteetilise kautšuki tootmise meetodeid. Neist on huvitav ja väga oluline näiteks kautšuki saamine kahe või enama erineva lähteaine (monomeeri) samaaegsel polümeriseerimisel. Selliseid kautšukiliike nimetatakse kopolümeerseteks kautšukiteks (butadieen-stüroolkautšuk jt.). Nendega tutvume edaspidi.

Kaasaja tehnika esitab kautšukist valmistatavatele toodetele üha suuremaid nõudmisi. Arvestades seda ei ole ühe universaalse



Joonis 18. Sünteetilise kautšuki saamine atsetüleenist (sõe ja lubja baasil).



Joonis 19. Sumgaiti sünteetilise kautšuki tehas
Aserbaidžaaani NSV-s.

kautšuki loomine, mis ühendaks endas kõik tarvilikud omadused, võimalik. Tööstuses sünteesitakse paljusid erinevate omadustega kautšukiliike, mille hulgast tarbijad neile sobiva välja valivad.

Käesoleval ajal toodetakse sünteetilist kautšukit paljudes maades, kus loodusliku kautšuki istandused puuduvad. Sünteetilise kautšuki tootmise alused loodi aga nõukogude õpetlaste poolt.

Välismaal hakati sünteetilist kautšukit suurtööstuslikult tootma tunduvalt hiljem kui Nõukogude Liidus, näiteks Saksamaal 1936.—1938. aastal, Ameerika Ühendriikides 1942. aastal jne.

Akadeemik Lebedev.

Sergei Vassiljevitsš Lebedev sündis 1874. a. Lublinis. 1895. a. astus Lebedev Peterburi ülikooli. Osavõtu eest üliõpilaste rahutustest arreteeriti Lebedev 1899. a. ja saadeti Peterburist välja. Alles aasta pärast õnnestus tal tagasi pöörduda ja ülikooli lõpetada.

1908. a. alates tegeles Lebedev küllastumata süsivesinike, eriti isobutüleeniga polümeriseerimise uurimisega.

1913. a. alates töötas ta keemiaprofessorina Peterburi kõrgemates õppeasutustes.

Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni avaldusid Lebedevi suured organisatoorsed ja teaduslikud võimed. 1925. a. organiseeris ta Leningradis nafta uurimise laboratooriumi.

1932. a. valiti Lebedev NSV Liidu Teaduste Akadeemia tegevliikmeks. Tööde eest sünteetilise kautšuki valmistamise alal autasustati Lebedevi Lenini ordeniga.

1934. aastal suri Lebedev oma loovate jõudude õitsengu perioodil. Tema nimi jääb igaveseks püsima Nõukogudemaa ja maailma keemia ajalukku.



S. Lebedev (1874—1934).



B. Bōzov (1880—1934).

Professor B. Bōzov.

Boriss Vassiljevitsš Bōzov õppis Peterburi ülikoolis ja lõpetas selle 1903. aastal. Alates 1918. aastast töötas B. Bōzov Leningradi Polütehnilise Instituudi professorina. Hiljem töötas ta Pedagoogilises ja Keemia Tehnoloogia Instituudis. B. Bōzov oli tol ajal suurimaks eriteadlaseks kautšuki ja kummi alal. Tema osavõtul ja juhendamisel teostati laiahaardelisi ja süstemaatilisi uurimusi kummitööstuse valdkonnas. Ta oli pioneeriks sünteetilise kautšuki tootmisel naftast.

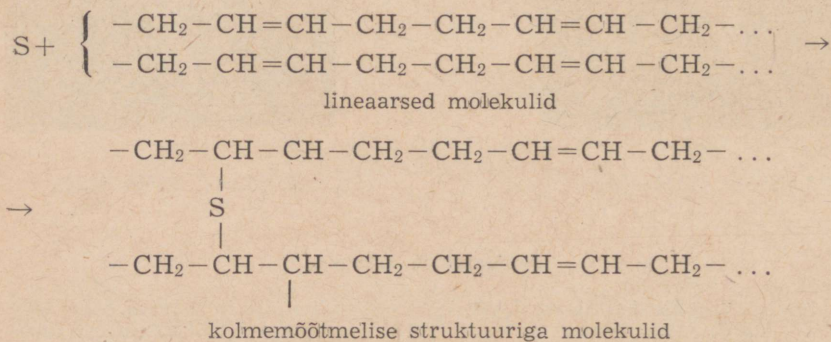
Professor B. Bōzovi sulest on ilmunud suurepärased kirjutised kautšuki vulkaniseerimise teooria alalt. Ta avastas aktiivsed katalüsaatorid (initsiaatorid) küllastumata süsivesinike polümeriseerimiseks.

4. Kautšuki vulkaniseerimine.

Looduslik ehk naturaalne kautšuk on temperatuuri mõjutuste suhtes ebapüsiv. Külmas muutub kautšuk hapraks, kuumas aga pehmeks ja kleepuvaks. Need kautšuki omadused piiravad kautšuki kasutuselevõtmist. Teadlased otsisid teid nende puuduste kõrvaldamiseks. Kuid alles möödunud sajandi esimesel poolel avastati meetod, mille abil saab looduslikku kautšukit muuta püsivaks, elastseks ja vastupidavaks materjaliks. Kautšuki kuumutamisel väävliga kaotab ta oma kleepuvuse, muutub vastupidavaks, pärast venitamist tõmbub kergesti kokku ja on püsiv temperatuuri muutuste suhtes. Saadud produkti nimetatakse kummiks.

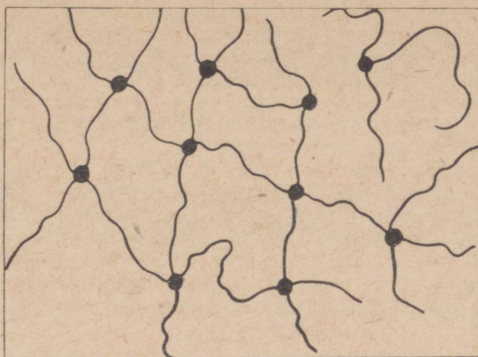
Toorkautšuki muutmist kummiks tema töötlemisel väävliga nimetatakse vulkaniseerimiseks.

Vulkaniseerimist vajab ka sünteetiline kautšuk. Kautšuki vulkaniseerimisel toimuvad keerukad füüsikalised ja keemilised protsessid, kusjuures väävli aatomid ühinevad kautšuki lineaarsete molekulidega, liites need omavahel. Skemaatilisel kujutab vulkaniseeritud kautšukit joonis 20. Kautšuki ahelstruktuuriga niidikujuliste molekulide ühinemisel väävli aatomite kaudu tekivad juba tunduvalt suuremad ja keerukamad molekulid. Neil on ruumis kolm dimensiooni (möödet) — pikkus, laius, kõrgus. Seega esineb tekkival polümeeril (kummil) kolmemõõtmeline struktuur. See tingibki kummi erinevad omadused, kuna tavalistele molekulidevahelistele tõmbejõududele lisanduvad veel keemilised jõud (side väävliga). Seetõttu on molekulide üksteisest palju raskem eraldada. Jälgime järgnevalt vulkaniseerimisprotsessi kemismi butadieenkautšuki vulkaniseerimise näitel:



Et veenduda kummi suuremas vastupidavuses võrreldes kautšukiga, teeme järgmise katse.

Katse. Valame kahte katseklaasi bensiooni (selle puudumisel benseeni). Asetame ühte neist tükikese kummit, teise niisama



Joonis 20. Vulkaniseeritud kautšuki (kummi) ehituse skeem.

suure tüki toorkautšukit (vulkaniseerimata kautšuk). Suleme katseklaasid tavaliste korkidega ja laseme neil mõned päevad seista.

Selgub, et kautšuk lahustub paremini, kuna kummi ainult tursub lahustis. Seletada nähtuse põhjust.

Vulkaniseerimisprotsess toimub järgmiselt.

Valmistatakse segu kautšukist, väävlis, tahmast (tahm on täite- ja värvaineiks ning tõstab kummi vastupidavust), plastifikaatoritest ja muudest vajalikest ainetest. Saadud segust vormitakse soovitud ese, mida seejärel kuumutatakse. Seejuures toimubki reaktsioon väävliga. Vulkaniseerimiseks tavalisel temperatuuril kasutatakse divääveldikloriidi (S_2Cl_2) lahust süsinikdisulfiidis (CS_2).

Kummil on palju hinnatavaid omadusi. Ta on elastne, mehhaaniliste mõjutuste suhtes vastupidav, kannatab deformatsioone, ei juhi elektrivoolu, ei lase läbi vett ega gaase jne.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on dieenid? Nimetada neist tähtsamaid. Kirjutada dieenide üldvalem.
2. Võrrelda dieene ja olefiine keemiliselt aktiivsusest, anda seletus. Kus kasutatakse dieene tänu sellele omadusele?
3. Mida kujutab endast looduslik kautšuk ja kuidas teda toodetakse?
4. Millega seletada kautšuki elastsust?
5. Milles seisneb Lebedevi meetod sünteetilise kautšuki tootmisel? Koostada vastava polümerisatsioonireaktsiooni võrrand.
6. Nimetada sünteetilise kautšuki tootmiseks vajalikke lähteaineid seoses kautšuki tootmise kaasaegsete meetoditega.
7. Mis on kopolümeerid?

8. Koostada isopreeni polümeerisatsioonireaktsiooni võrrand.
9. Mis on vulkaniseerimine ja kuidas see toimub?
10. Seletada vulkaniseerimisprotsessi kemismi ja kirjeldada saadava produkti omadusi ning kasutusalasid.
11. Lahustada bensiinis või benseenis (mis ei sisalda küllastumata süsivesinikke) kautšukit ja tõestada kahel erineval viisil, et kautšuki lahus sisaldab küllastumata süsivesinikke.
12. Tõestada, et kummi sisaldab väävlit. Selleks soojendada katseklaasis kummiriba ning asetada eralduvatesse aurudesse (sisaldavad väävelvesinikku) pliiitraadi $[Pb(NO_3)_2]$ või pliiatsetaadi $[(CH_3COO)_2Pb]$ lahusega immutatud filterpaberi riba. Kirjeldada toimuvat. Kirjutada reaktsiooni võrrand.
13. 50 g 3%-lisest broomiveest juhiti läbi butadieeni, kuni broomivesi valastus. Mitu liitrit butadieeni selleks kulus?

§ 7. ATSETÜLEEN (ETÜÜN).

Küllastumata süsivesinike hulgas esineb ühendeid, mille molekulides on süsiniku aatomite vahel kolmikside. Neist tuntum ja suure praktilise tähtsusega on atsetüleen (C_2H_2). Atsetüleen on temaga sarnaste küllastumata süsivesinike homoloogilise rea, nn. atsetüleenirea esimeseks liikmeks. Atsetüleenirea liikmed sisaldavad molekulis kaks vesiniku aatomit vähem kui neile vastavad olefiinid ja neli vesiniku aatomit vähem kui küllastunud süsivesinike homoloogilise rea (metaanirea) vastavad liikmed. Järgnevas tabelis on toodud võrdlevalt atsetüleen- ja etüleenirea süsivesinike nimetused ja valemid.

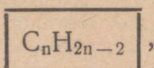
Tabel 9.

Etüleen- ja atsetüleenirea süsivesinikud.

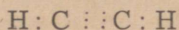
Etüleenirea süsivesinikud C_nH_{2n}		Atsetüleenirea süsivesinikud C_nH_{2n-2}	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem
Etüleen (eteen)	$CH_2=CH_2$	Atsetüleen (etüün)	$HC \equiv CH$
Propüleen (propeen)	$CH_2=CH-CH_3$	Allüleen (propüün)	$CH \equiv C-CH_3$
Butüleen (buteen)	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	Butüün	$CH \equiv C-CH_2-CH_3$

Nagu selgub, tuletatakse atsetüleenirea süsivesinike nimetused lõpu «-üün» lisamisel metaanirea vastavate liikmete nimetusele lõpu «-aan» asemel.

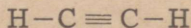
Atsetüleenirea süsivesinike üldvalemiks on seega



samuti nagu see oli dieenide puhul. Atsetüleenirea liikmetel esineb aga molekulis kovalentne kolmikside süsiniku aatomite vahel. Seega võime atsetüleeni elektronilise valemi märkida järgmiselt:



Atsetüleeni struktuurivalem:



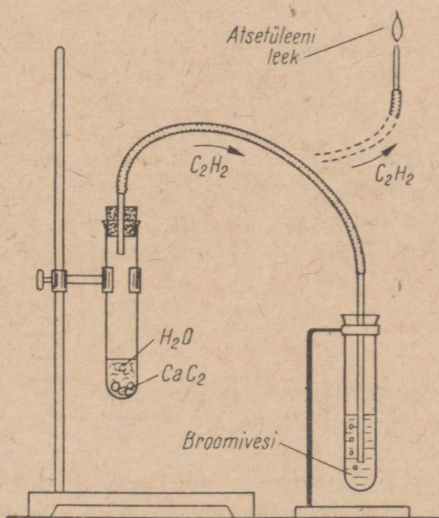
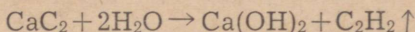
1. Atsetüleeni laboratoorne saamine ja omadused.

Atsetüleeni kogumine.

Atsetüleeni omadustega tutvumiseks kogume teda, vaatleme ning teeme järgmised katsed. (Ettevaatust! Atsetüleen sisaldab tavaliselt mürgiseid lisandeid.)

Katse 1. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 21. Asetame katseklaasi, mis on varustatud gaasijuhtetoruga, mõned kaltsiumkarbiidi (CaC_2) tükid, lisame neile vett ning juhime eralduva atsetüleeni vette. Jälgime eralduvaid gaasimullikesi ning tutvume atsetüleeni lõhnaga.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



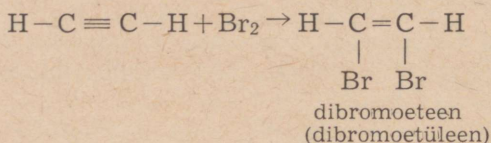
Joonis 21. Atsetüleeni saamine ja omadustega tutvumine.

Suleme korgiga katseklaasi, milles on atsetüleeniga küllastatud vesi, ning säilitame selle järgmisteks katseteks.

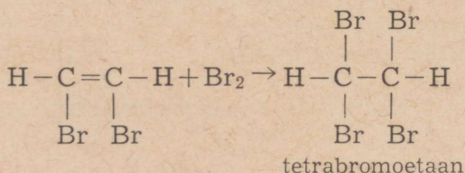
Atsetüleeni liitumisreaktsioonid.

Atsetüleen kui küllastumata süsivesinik peaks astuma liitumisreaktsioonidesse. Kontrollime seda katse abil.

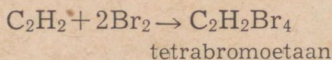
Katse 2. Valame katseklaasi paar milliliitrit broomivett ning juhime sellesse atsetüleeni (katse 1 kirjeldatud seadmest). Broomivee valastumisest selgub, et toimus liitumisreaktsioon. Analüüs näitab, et kõigepealt liitub atsetüleeniga kaks broomi aatomit (katkeb üks kolmest kovalentsest sidemest):



ja siis veel kaks broomi aatomit (katkeb ka teine kovalentne side):

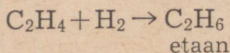
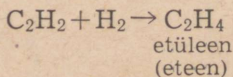


Summaarselt võib reaktsiooni võrrandi kirjutada järgmiselt:



Reaktsioon broomiveega tõestab atsetüleeni kuulumist küllastumata süsivesinike hulka.

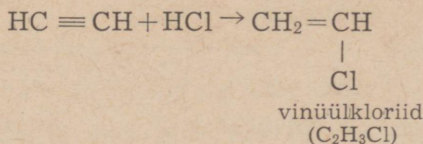
Analoogiliselt toimub atsetüleeni liitumisreaktsioon vesinikuga:



Katalüsaatorina kasutatakse reaktsioonil niklit. Reaktsioon näitab võimalust saada ühtedest süsivesinikest teisi.

Liitumisreaktsiooni atsetüleeniga astuvad ka liitained, näiteks halogeenvesinikud ja vesi. Mõlemad reaktsioonid on suure prak-

tilise tähtsusega. Kloorvesiniku reageerimist atsetüleeniga kasutatakse vinüülkloriidi saamiseks, mis on omakorda lähteaineks väärtusliku kõrgmolekulaarse aine polüvinüülkloriidi tootmisel.



Vinüülkloriid on gaas, mis polümeriseerub valguse ja soojuste toimetel.

Polüvinüülkloriid on nagu polüetüleengi termoplastiline plastmass molekulkaaluga 100 000 ja enam. Ta peab hästi vastu hapete ja leeliste toimele, on hea isolaator ning mehhaaniliselt vastupidav. Soojendamisel polüvinüülkloriid laguneb üsna kergesti, kusjuures eraldub kloorvesinik.

Polüvinüülkloriidist valmistatakse kaht liiki plastmasse: suure kõvadusega viniplasti ning plastifikaatorite lisamisega ka pehmemat materjali — plastikaati. Viniplastist valmistatakse keemiaaparatuuride detaile, nikeldamisvanne, elektrikilpe, keemiliselt vastupidavaid kraane ning torusid jne. Plastikaadist toodetakse paljusid laiatarbekaupu (vihmamantleid, vahariiet, kotte jm.), temaga kaetakse veealuseid kaableid ja elektrijuhtmeid. Riide töötlemisel plastikaadiga saadakse kunstnahka. Polüvinüülkloriidist esemed ei kannata aga soojendamist ega ka madalaid temperatuure (muutuvad hapraks).

Veega reageerib atsetüleen katalüsaatorite toimetel (elavhõbedasoolad). Sellel liitumisreaktsioonil saadakse aine, mida nimetatakse etanaaliks ehk atseetaldehüüdiks. (Viimane on lähteaineks näiteks äädikhape tootmisel.)

Eespool vaadeldud reaktsioonid olid kõik liitumisreaktsioonid, kuid atsetüleeni puhul võivad toimuda ka asendusreaktsioonid.

Asendusreaktsioonid seisnevad selles, et atsetüleeni molekuli koostisse kuuluvad vesiniku aatomid on asendatavad metalli aatomitega. Atsetüleeni läbijuhtimisel ammoniakaalsest ühevalentse vase- või hõbedasoola lahusest sadenevad tugevasti plahvatavad ühendid, atsetüliidid, vastavalt — vask(I)-atsetüliid (Cu_2C_2) ja hõbeatsetüliid (Ag_2C_2). Ka kaltsiumkarbiidi võib vaadelda atsetüliidina.

Atsetüleeni oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Küllastumata süsivesinikuna oksüdeerub atsetüleen kergesti.

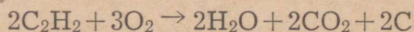
Katse 3. Võtame katseklaasi paar milliliitrit kaaliumperman-ganaadi lahust ja valame sellele atsetüleeniga küllastatud vett (saadi esimesel katsel). Mis toimub? Seletada nähtust. Millise järelduse võib teha atsetüleeni lahustuvuse kohta vees?

Ka see katse näitab atsetüleeni kuulumist küllastumata süsivesinike hulka.

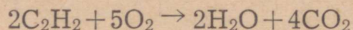
Atsetüleeni põlemine.

Katse 4. Asendame atsetüleeni saamise seadme gaasijuhtetoru otsiku peenestõmmatud otsikuga ning süütame atsetüleeni. See põleb tahmava leegiga. Puhume nüüd jootetoru või klaastoru abil leeki õhku, saame heledama ja mittetahmava leegi.

Tahm (süsinik) eraldub atsetüleeni mittetäielikul põlemisel:



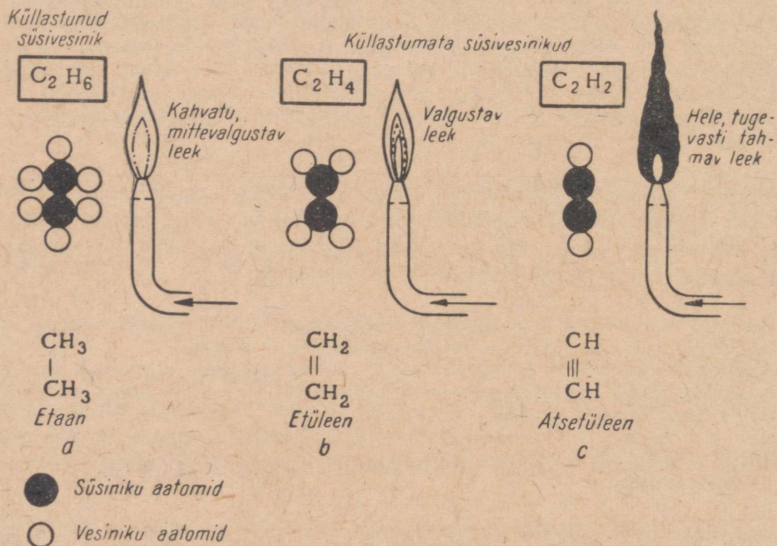
Atsetüleeni täielikul põlemisel tekivad vaid vesi ja süsinikdioksiid:



Võrdlevalt on kujutatud etaani, etüleeni ja atsetüleeni leegi iseloomu joonisel 22.

Hapnikus põleb atsetüleen pimestavalt heleda leegiga, mille temperatuur on ligi 3000°C (kasutatakse autogeenneevitusel).

Atsetüleeni segu õhu ja hapnikuga on plahvatusohtlik! Kokkurusutud atsetüleen plahvatab täiesti tühistel põhjustel.

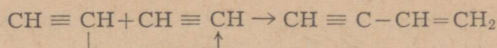


Joonis 22. Süsivesinikud, mille molekulis on kaks süsiniku aatomit, kuid erinev arv vesiniku aatomeid, põlevad erinevalt:

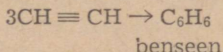
a — etaan; b — etüleen; c — atsetüleen.

Atsetüleeni polümeriseerumine.

Kloropreenkautšuki käsitlemisel märkisime, et atsetüleen muutub vask(I)kloriidi toimel vinüülatsetüleeniks. Seda protsessi tulebki vaadelda polümerisatsioonina:



Atsetüleeni polümeriseerumisel võib sõltuvalt tingimustest (400—500° C ja raudkatalüsaator) tekkida ka näiteks benseen:



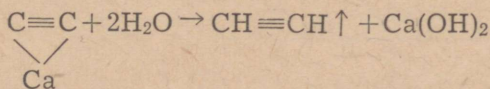
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas saadakse atsetüleeni laboratoorselt? Koostada vastava reaktsiooni võrrand.
2. Milline on atsetüleeni homoloogilise rea liikmete üldvalem? Mis sarnast ja mis erinevat on atsetüleenirea liikmetel olefiinide ja dileenidega?
3. Tuua näiteid atsetüleeni a) liitumis-, b) oksüdeerumis- ja c) polümeriseerumisreaktsioonide kohta.
4. Kuidas on võimalik kindlaks teha, et atsetüleen on küllastumata süsivesinik?
5. Miks ei tohi seadmetes, milles töödeldakse atsetüleeni, kasutada vasktorusid?
6. Koostada vinüülkloriidi polümerisatsioonireaktsiooni võrrand struktuurivalemite abil ja lihtsustatult.
7. Saada ja koguda atsetüleeni, teha katsed, mis iseloomustavad tema omadusi.
8. On antud kaks silindrit: ühes on atsetüleen, teises metaan. Teha kindlaks, millises on metaan, millises atsetüleen.
9. Arvutada 1 l atsetüleeni kaal normaalingimustel.
10. Mitu liitrit hapnikku kulub 13 g atsetüleeni täielikuks põlemiseks?
11. Atsetüleeni põlemisel tekkis 300 l süsinikdioksiidi. Mitu liitrit hapnikku kulub ja kui palju oli selleks vaja õhku?
12. Millega seletada, et atsetüleeni leek on metaani leegist tunduvalt heledam? Põhjendada vastust arvutusega.
13. Atsetüleeni liitumisreaktsioonil veega kulus 2,24 m³ atsetüleeni. Mitu kilogrammi etanaali (atsetaldehüüdi — CH₃CHO) tekkis (peale nime-tatu muidprodukte reaktsioonil ei teki)?
14. Leida gaasilise süsivesiniku valem, mille ühe liitri kaal on 2,52 ja mis sisaldab 85,72% süsinikku ja 14,28% vesinikku.

2. Atsetüleeni tootmine tööstuses.

Atsetüleeni tootmine kaltsiumkarbiidist.

Atsetüleeni omadustega tutvumisel saime teda vee reageerimisel kaltsiumkarbiidiga:

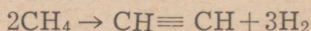


Ka tööstuslikult kasutatakse atsetüleeni tootmisel ühe toorainena kaltsiumkarbiidi. (Meenutame, millest ja kuidas saadakse kaltsiumkarbiidi.)

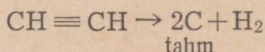
Atsetüleeni tootmine looduslikust gaasist.

Polümeersete materjalide tootmise hoogne kasv nõuab järjest enam atsetüleeni. Kaltsiumkarbiidi tootmine on aga küllalt kallis (kulub palju elektrienergiat). Odavamaks tooraineks on metaan, mis moodustab loodusliku gaasi põhikoostisosa.

Atsetüleeni tootmisel metaanist kasutatakse ära metaani omandust laguneda kõrgel temperatuuril (1500°C) atsetüleeniks ja vesinikuks:

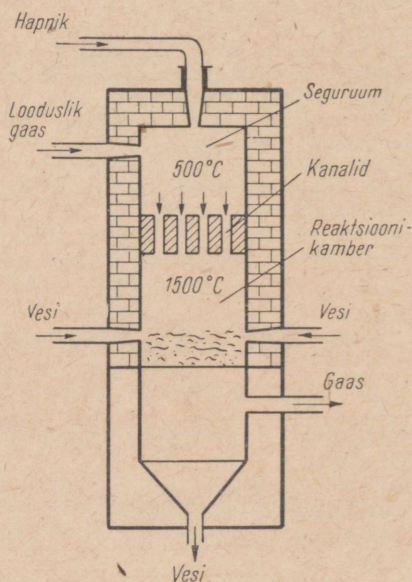


Kuid sellisel temperatuuril ei lagune üksnes metaan, vaid ka tekkiv atsetüleen:



Et seda märkimisväärselt ei toimuks, peab gaas läbima kõrge temperatuuri tsooni sekundi tuhandikosa vältel ning teda tuleb kiiresti jahutada.

Protsess viiakse läbi kas elektrikaarleegis või metaani termooksüdatsioonil, mis leiab viimasel ajal üha enam kasutamist.



Joonis 23. Reaktor atsetüleeni tootmiseks metaani termooksüdatsioonil.

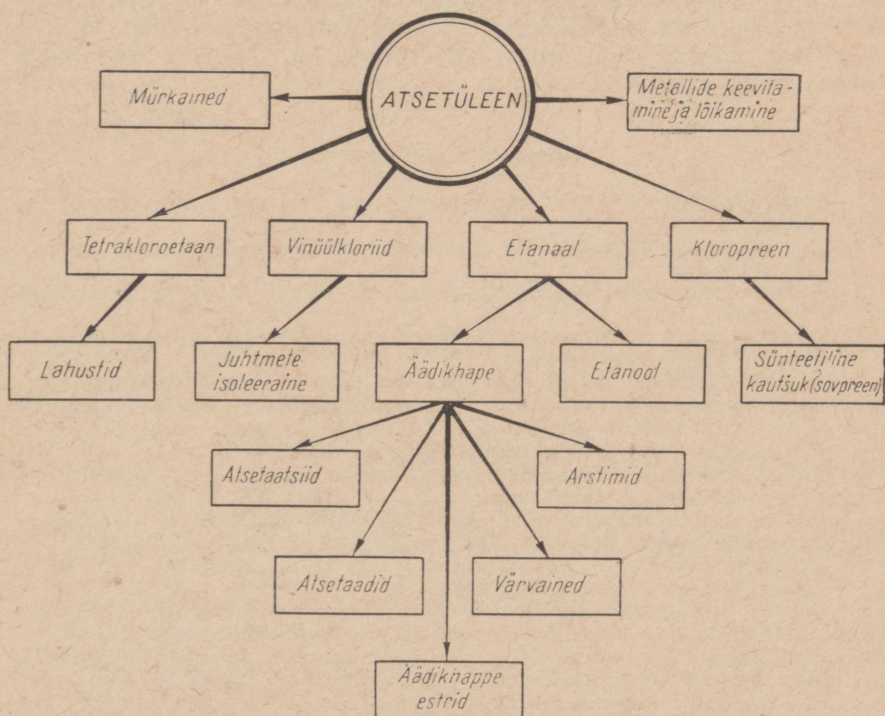
Selleks juhitakse eelnevalt soojendatud metaan ja hapnik vahekorras 2 : 1 terasest reaktorisse (joonis 23), mis on seest vooderdatud tulekindlate tellistega. Läbinud ahju keskosas paiknevad kanalid, põleb osa metaani reaktsioonikambris. Teine osa metaanist aga laguneb seejuures tekkival kõrgel temperatuuril ning tekkivat atsetüleenil jahutatakse veega tema lagunemise vältimiseks. Edasi puhastatakse gaas ning suunatakse gaasimahutitesse.

Kirjeldatud meetodil saadud atsetüleenil omahind on 35% võrra madalam kui karbiidist saadud atsetüleenil.

3. Atsetüleenil kasutamine.

Atsetüleenil kasutatakse tema lihtsa ja odava saamisviisi ning omaduste tõttu laialdaselt rahvamajanduses (joonis 24).

Suurtes kogustes tarvitatakse atsetüleenil metallide keevitami-



Joonis 24. Atsetüleenil kasutamine.

seks ja lõikamiseks. Selleks kasutatakse hapniku-atsetüleenileeki, mille temperatuur on väga kõrge — ligi 3000°.

Veelgi enam kasutatakse atsetüleeni toorainena orgaanilises sünteesis.

Atsetüleenist valmistatakse sünteetilist kautšukit, äädikhapet, etanooli, plastmasse jne.

Atsetüleenil on narkootiline toime, seepärast kasutatakse puhast atsetüleeni narkoosiks kirurgias.

Atsetüleeni transportimiseks kasutatakse terasballoone, mis sisaldavad atsetüleeni lahustatuna atsetoonis rõhu all.

Kokkuvõte.

Atsetüleen on narkootilise toimega värvusetu gaas. Puhtal atsetüleenil on nõrk eetri lõhn. Kaltsiumkarbiidist saadud atsetüleenil on lisanditest tingitult ebameeldiv lõhn. Atsetüleen lahustub vees hästi. Normaalingimustel lahustab üks ruumala vett ühe ruumala atsetüleeni. Kolmiksideme tõttu atsetüleeni molekulis on ta keemiliselt väga aktiivne. Teda kui küllastumata süsivesinikku iseloomustavad järgmised keemilised reaktsioonid: võime astuda liitumisreaktsioonidesse, oksüdeerumine ja polümeriseerumine. Atsetüleen võtab osa ka asendusreaktsioonidest, näiteks metallidega. Tööstuses saadakse atsetüleeni kaltsiumkarbiidist ja looduslikust gaasist (metaanist). Atsetüleen on oluliseks tooraineks orgaanilises sünteesis.

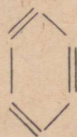
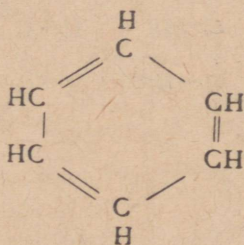
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Koostada keemilised võrrandid atsetüleeni tootmise kohta erinevatest lähteainetest.
2. Mis ühist on polüetüleeni ja polüvinüülkloriidi omadustel ning millega seda seletada?
3. Milleks kasutatakse vinüülatsetüleeni? Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.
4. Koostada tabel atsetüleeni kasutamise kohta sõltuvalt omadustest, millel tema kasutamine põhineb.
5. Polüvinüülkloriid põleb tugevasti tahmava leegiga. Temperatuuril 120°C ta laguneb, kusjuures lagunemisproduktid (HCl) muudavad sinise lakmuspaberi punaseks. Eristada antud polüvinüülkloriidi ja polüetüleeni proovid neile iseloomulike omaduste põhjal.
6. Polüvinüülkloriidi keskmine molekulkaal on 120 000. Leida polüvinüülkloriidi polümerisatsiooniaste.
7. Milline on aine molekulivalem, mille tihedus õhu suhtes on 0,9 ja protsentuaalne koostis järgmine: 92,3% süsinikku ja 7,7% vesinikku?
8. Kui palju tehnilist kaltsiumkarbiidi kulub 5000 l atsetüleeni valmistamiseks, kui karbiidis on 15% lisandeid?
9. Metaani termilisel lagundamisel saadi 0,5 m³ atsetüleeni. Kui suur ruumala metaani kulus reaktsioonil ja kui palju eraldus vesinikku?
10. Vinüülkloriid on monomeeriks polüvinüülkloriidi tootmisel. Leida, kui palju lähteaineid kulub 5 tonni polüvinüülkloriidi valmistamiseks.
11. 3,2 kg kaltsiumkarbiidist saadi 1 m³ atsetüleeni. Mitu protsenti on see teoreetilisest saagisest?
12. Arvutada, mitu liitrit atsetüleeni võib saada 10 m³ loodusliku gaasi termilisel lagundamisel (1500°C), kui selles on 90% metaani.

IV PEATÜKK.

AROMAATSED SÜSIVESINIKUD.

Tsükliliste süsivesinike hulgas on tähtsal kohal süsivesinikud, mille molekulidel on benseeniga (C_6H_6) sarnane ehitus. Benseeni märgitakse tavaliselt järgmise struktuurivalemiga:



lihtsustatud valem

Nagu toodud struktuurivalemist nähtub, on benseeni tsüklilises molekulis kuue süsiniku aatomi vahel vaheldumisi üksik- ja kaksiksidemed. Sellist süsiniku aatomite rühmitust nimetatakse benseenituumaks ehk -rõngaks.

Ühendeid, mis on benseenist tuletatud ja millel esineb benseenituum, nimetatakse aromaatsseteks ühenditeks.

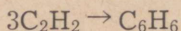
Nimetus «aromaatsed ühendid» pärineb varasemast ajast. Esimestel tundmaõpitatud benseenituumaga sisaldavatel ühenditel oli tugev aroom. Sellele põhinev nimetus jäigi kasutusele. Tänapäeval ei mõista me nimetuse «aromaatsed ühendid» all lõhnavaid ühendeid, vaid benseenituumaga ühendeid, kuigi paljud neist ka lõhnavad. Aromaatsete süsivesinike molekulide koostisse kuuluvad kaksiksidemed, seepärast esineb ka nende nimetustes lõpp «een».

Lihtsaimaks aromaatsete süsivesinike esindajaks ongi tsükliline süsivesinik — benseen.

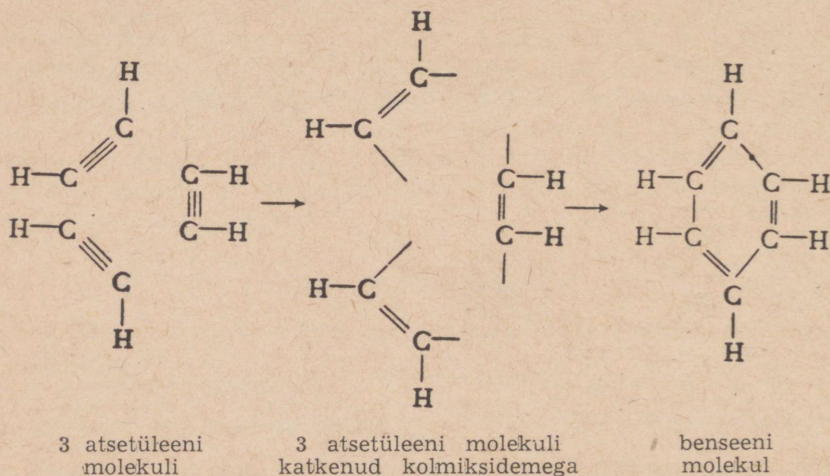
§ 1. BENSEEN (BENSOOL).

1. Benseeni molekuli ehitus.

Benseeni struktuurivalemi tuletamise aluseks on benseeni sünteesi reaktsioon. Benseeni on võimalik kunstlikult saada atsetüleenil polümerisatsioonil. Atsetüleenil juhtimisel üle kuumendatud katalüsaatori ühineb kolm atsetüleenil molekuli üksteisega üheks benseeni molekuliks:



Atsetüleenil muutumist benseeniks võib kujutada järgmiselt: atsetüleenil molekulis üks kolmiksüdeme koostisse kuuluv side katkeb, mistõttu igal molekulil tekib kaks vaba valentssidet, mille tulemusena kõik kolm molekuli ühinevad üksteisega üheks benseeni molekuliks.



2. Benseeni omadused.

Benseeni füüsikalised omadused.

Katse 1. Hoiame katseklaasi, milles on umbes 2 ml benseeni, keevas vees, kuni benseen hakkab keema. Võrdleme vee ja benseeni keemispunkte.

Katse 2. Ümbritseme katseklaasi, milles on paar milliliitrit benseeni, mõneks minutiks lume või külmutusseguga. Benseen muutub tahheks.

Katse 3. Valame ühte katseklaasi paar milliliitrit vett, teise — piiritust, kolmandasse — eetrit. Lisame igasse katseklaasi võrdse ruumala (umbes 1 ml) benseeni. Loksutame ja asetame katseklaasid kõrvuti statiivi. Teeme järeldused benseeni lahustuvuse kohta. Võrdleme benseeni ja vee erikaalu.

Benseeni keemilised omadused.

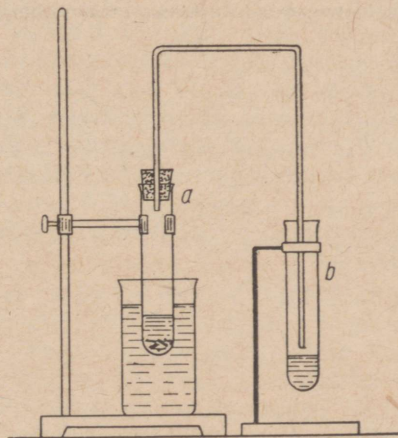
Katse 4. Kastame klaaspulga pudelisse, milles on benseen, ning viime ta siis põleti leeki. Benseen süttib ja põleb tahmava leegiga. Puhume benseeni leeki klaastoru abil õhku. Mis toimub? Kuidas seletada nähtust? Milline süsivesinik annab põlemisel samuti palju tahma ja miks?

Valemi (C_6H_6) järgi otsustades peaks benseen kuuluma küllastumata süsivesinike hulka, sest kuue süsiniku aatomiga küllastunud süsivesiniku molekulile vastaks valem C_6H_{14} .

Katse 5. Valame kahte katseklaasi paar milliliitrit benseeni. Lisame siis ühte veidi broomivett, teise aga kaaliumpermanganaadi lahust ja loksutame. Mis toimub? Miks esimeses katseklaasis vedeliku pealne kiht värvub pruuniks?

Katsest selgub, et benseen ei anna broomiga liitumisreaktsiooni. Samuti võib järeldada, et benseen ei oksüdeeru kaaliumpermanganaadi lahuse toimel.

Muudame nüüd katse tingimusi ning jälgime, kas benseen katalüsaatori toimel reageerib broomiga.

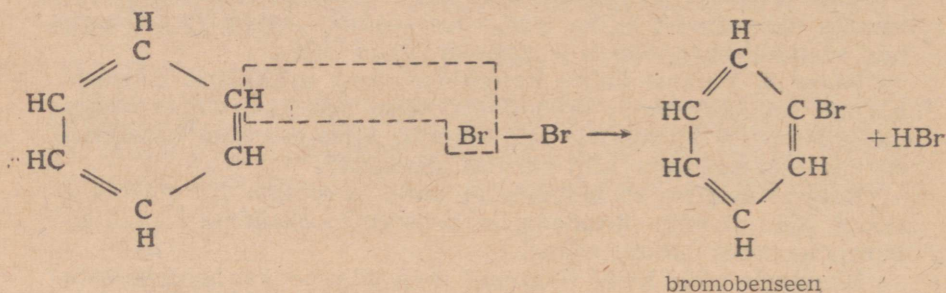


Joonis 25. Bromobenseeni saamine.

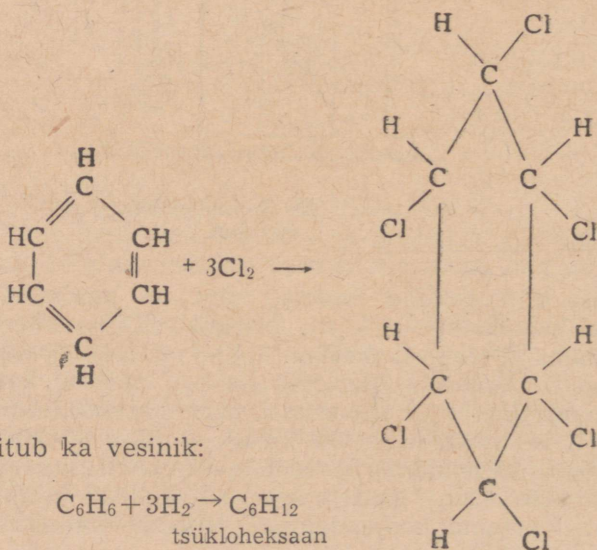
Katse 6. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 25. Valame katseklaasi *a* 1 ml broomi. (Katse korraldada ainult tõmbekapis!) Seejärel lisame umbes 3 ml benseeni ja mõned raudtraadi tükikesed (katalüsaatoriks). Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib jahutina kasutatav gaasijuhtetoru. Toru otsa juhime teise katseklaasi vee kohale (umbes 0,5 cm vee pinnast). Reaktsiooni kiirendamiseks asetame katseklaasi sooja, hiljem aga kuuma vette. Kui gaasijuhtetorust hakkab eralduma «valget suitsu», lõpetame soojendamise. Uurime katseklaasis *b* olevat

vedelikku lakmusega ning hõbenitraadi lahusega. Kollaka sademe teke hõbenitraadi lahuse lisamisel viitab bromiidiooni olemasolule vedelikus. Katseklaasi *a* sisu valame teise katseklaasi, milles on külm vesi. Klaasi põhja koguneb raske vedelik — bromobenseen, mis on broomist värvunud tumedaks.

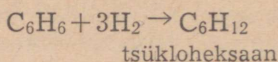
Toimunud asendusreaktsiooni võrrand on järgmine:



Asendusreaktsioonist benseeniga võtab samal viisil osa ka näiteks kloor. Toodud omaduste poolest (vastupidavus oksüdeerijate toimele, astumine asendus-, mitte aga liitumisreaktsioonidesse) sarnaneb benseen küllastunud süsivesinikega, kuigi koostise järgi võiks ta kuuluda küllastumata süsivesinike hulka. Ja tõepoolest, mõnedelt omadustelt benseen sarnanebki küllastumata süsivesinikega. Näiteks annab ta eri tingimustel (tugev valgus) liitumisreaktsiooni klooriga, kusjuures tekib mürgkemikaalina kasutatav heksaklooraan ($C_6H_6Cl_6$):



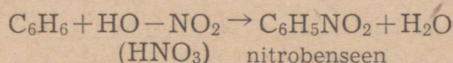
Benseeniga liitub ka vesinik:



Liitumisreaktsioonides katkevad benseeni kaksiksidemed ning moodustub tsükloparafiin või selle derivaat.

Selgub, et benseenil on sõltuvalt tingimustest kord küllastunud, kord küllastumata süsivesinike keemilised omadused.

Benseenil on aga omadusi, mille poolest ta erineb mõlemast varem käsitletud süsivesinike rühmast. Selles osas on iseloomulik benseeni reageerimine kontsentreeritud lämmastikhappega, kontsentreeritud väävelhappe kui katalüsaatori ning vett siduva aine juuresolekul:



Benseeni vesiniku aatom (või mitu vesiniku aatomit) asendub nitrorühmaga — NO₂, mille tõttu reaktsiooni nimetatakse nitreerimiseks.

3. Benseeni saamine ja kasutamine.

Benseeni ja teisi aromaatsid süsivesinikke saadakse naftast ja kivisööst. Viimasel ajal on järjest suurenenud aromaatside ühendite tootmine naftast, kuigi maailma mastaabis on selles esikohal ikkagi kivisüsi. Viimane on aromaatside ühendite saamise klassikaliseks tooraineks.

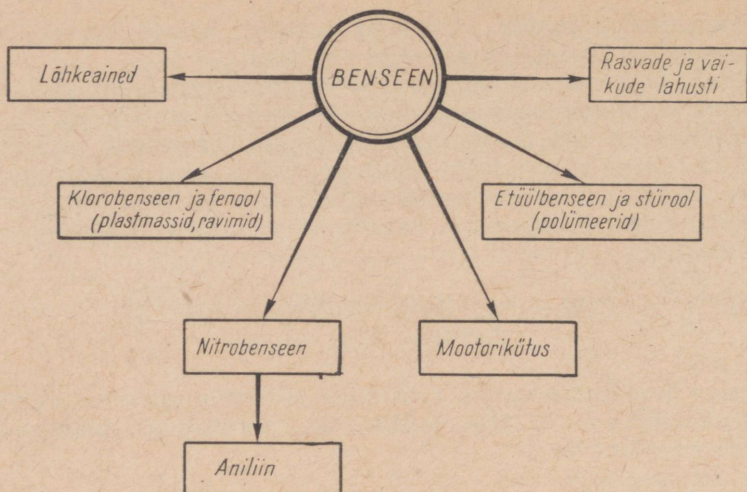
Gaasivabrikutes või koksiahjudes toimub kivisöe utmine (1000—1200° C). Põhiproduktidena tekivad seejuures gaas (koksi-gaas), kivisöetõrv, ammoniaagivesi ja koks. Saadavat toorgaasi pestakse spetsiaalses tornis solaaarõliga. Viimane lahustab benseeni ja teised aromaatsed ühendid ning need eraldatakse lahus-est puhtal kujul. Benseeni saadakse sellele lisaks veel kivisöe-tõrva destillatsioonil kergeõli (keeb kuni 180° C) fraktsioonist.

Ka põlevkivi töötlemise üheks saaduseks on benseen. Põlevkivi utmisel ja gaasistamisel saadavast toorgaasist eraldatakse gaas-bensiin, mis sisaldab benseeni, tolueni ja teisi aromaatsid ühendeid.

Benseeni saadakse tänapäeval ka heksaanist (C₆H₁₄) ja tsüklo-heksaanist (C₆H₁₂).

Benseen on üheks tähtsamaks lähteaineks orgaanilises sünteesis. Temast valmistatakse nitrobenseeni, millel omakorda baseerub aniliini ja aniliinvärvide tootmine. Benseeni baasil saadakse mitmeid mürkaineid, ravimeid, monomeere kõrgmolekulaarsete ainete saamiseks jne. Benseen on heaks lahustiks mitmesugus-tele vaikudele. Sellel põhineb tema kasutamine lakkide tootmisel.

Katse. Valame katseklaasi veidi benseeni ning lisame väikese tükikese rasva. Loksutame. Mis toimub? Milleks kasutatakse ben-seeni täheldatud omaduse tõttu?



Joonis 26. Benseeni kasutamine.

Sageli lisatakse benseeni bensiinile, et tõsta mootorikütuse kvaliteeti.

Kokkuvõte.

Benseen on aromaatsete süsivesinike lihtsaim esindaja. Ta on mürgine, iseloomuliku lõhnaga värvusetu vedelik, mille keemispunkt on $80,4^{\circ}\text{C}$ ja sulamispunkt $5,5^{\circ}\text{C}$. Benseeni erikaal on 0,87. Ta ei lahustu vees, süttib kergesti ja põleb valgustava leegiga. Seejuures eraldub hulgaliselt tahma. Benseen on keemiliselt väga püsiv ja oksüdeerumisele vastupidav ühend. Ta võtab osa asendusreaktsioonidest. Tavalistel tingimustel ei astu benseen liitumisreaktsioonidesse. Tähtsaks benseeni spetsiifiliseks omaduseks on võime nitreeruda. Benseeni saadakse kivisöest ja naftast ning kasutatakse laialdaselt orgaanilises sünteesis.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on aromaatsed süsivesinikud?
2. Millised on benseeni füüsikalised omadused?
3. Millised on benseeni keemilised omadused?
4. Kuidas saadakse benseeni?
5. Milleks kasutatakse benseeni?
6. Nimetada reaktsioon, mis osutab kaksiksidemele benseeni molekulis.
7. Millised on selle reaktsiooni kulgemise tingimused?
8. Millised katsed kinnitavad benseeni molekuli struktuuri?
9. Koostada erinevat tüüpi keemilised võrrandid benseeni reageerimise kohta klooriga. Millised on nende reaktsioonide kulgemise tingimused?
10. On antud katseklaas broomiveega. Lähtudes sellest valmistada broomi lahus benseenis ning eraldada see lahus. Anda seletus.

10. Arvutada süsiniku protsendiline sisaldus a) benseenis, b) atsetüleenis. Miks mõlemad ained põlevad tugevasti tahmava leegiga?
11. Mitu kilogrammi kivisöetörva kulub 10 kg benseeni tootmiseks, kui on teada, et kivisöetörv sisaldab umbes 1,6% benseeni?
12. Mitu liitrit hapnikku kulub a) 5 mooli, b) 15,6 g benseeni põlemiseks?
13. Põllumajanduses on heksaklorotsükloheksaan ehk heksakloraan tuntud insektitsiidina (putukate tõrjevahendina). Arvutada, kui palju benseeni ja kloori kulub 10 kg heksakloraani valmistamiseks.
14. 24 kg broomist ja 11,7 kg benseenist saadi 20,01 kg bromobenseeni. Leida saagise protsent.
15. Arvutada, kui palju benseeni kulub 1 tonni nitrobenseeni saamiseks, kui benseen sisaldab 8% lisandeid.

§ 2. PÕLLUMAJANDUSLIKUD MÜRKKEMIKAALID.

Põllumajanduslikud mürkkemikaalid on keemilised ühendid, mida kasutatakse põllumajanduskahjurite (putukate, näriliste) ja taimehaiguste ning umbrohu tõrjeks. Seepärast nimetatakse neid sageli ka kahjurite keemilisteks tõrjevahenditeks.

Võrreldes kahjurite tõrje mehhaaniliste võtetega (kraavide rajamine, vastsete ja putukate korjamine, näriliste püüdmine jne.), on põllumajanduslike mürkkemikaalide kasutamisel suured eelised. Nad mõjuvad kiiresti, tööjõukulu on väiksem ning efektiivsus suurem.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuse kohaselt kasvab keemiliste taimekaitsevahendite aastatoodang 1970. aastaks 800—900 tuhande tonnini. See on 7,5 korda rohkem kui toodeti 1963. aastal.

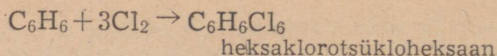
Põllumajanduslikke mürkkemikaale liigitatakse nende kasutusalade järgi. Putukate tõrjeks kasutatavaid mürkkemikaale nimetatakse insektitsiidideks. Närilisi (rotte, hiiri) hävitatakse zootsiididega. Seenhaiguste tõrjevahendid kannavad üldist nimetust fungitsiidid, umbrohutõrjevahendid aga — herbitsiidid.

Tutvume siinkohal lähemalt mõnede insektitsiididega.

Tähtsamateks insektitsiidideks on orgaanilised preparaadid diklorodifenüültriikloroetaan (lühendatud nimetus — DDT) ja heksaklorotsükloheksaan (heksakloraan). Heksaklorotsükloheksaani ehk heksakloraaniga tutvumiseks teeme järgmise katse.

Katse 1. Täidame liitri kolvi klooriga ja valame sellesse paar milliliitrit benseeni. Suleme kolvi tihedalt korkiga (kummist kork) ja asetame kolvi lähedale suure võimsusega elektrilambi. Kolvis tekib valge suitsutaoline pilv, mis suureneb kolvi sisu loksutamisel. 20—30 minuti pärast kattuvad kolvi seinad tekkinud heksaklorotsükloheksaani kristallidega. Tutvume kolbi viidud vatitopi abil heksakloraani lõhnaga.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Mis tüüpi on toimunud reaktsioon? Mis liiki süsivesinikega sarnaneb benseen selle reaktsiooni põhjal?

Heksakloraan on valge kristalne aine. Ta ei lahustu vees. Kasutamise hõlbustamiseks lisatakse heksakloraanile täiteaineid (talki, kaoliini, fosforiidijahu jm.) ja saadakse nn. dust või valmistatakse temast mineraalõli lisamisel emulsioon. Heksakloraani dustidega tolmutatakse taimi, töödeldakse seemneid enne külvi ning viiakse mulda kahjurite hävitamiseks. Püsiva ebameeldiva lõhna tõttu ei kasutata heksakloraani viljakandmise perioodil.

Diklorodifenüültrikloroetaan ehk DDT on samuti vees lahustumatu valge kristalne aine. Ka seda mürkkemikaali kasutatakse dustidena ning emulsioonina. DDT on tuntud mõjusa vahendina mitte üksnes põllumajanduskahjurite tõrjel, vaid ka kirpude, lutikate, prussakate, tarakanide, malaariasääse vastsete jne. hävitamisel. DDT kasutamisel tuleb arvestada, et ta pole inimesele ohutu, nagu varem arvati. Ta ei anna küll puu- ja juurviljale ebameeldivat lõhna, kuid osa mürkainet ladestub neis. Seepärast ei tohi DDT-d kasutada lehtsalati, sibula, tilli ja redise kahjurite hävitamisel ning samuti kapsale pea moodustumise perioodil jne.

Nimetatud negatiivse toime tõttu on hakatud DDT kasutamist piirama.

Uuemaks insektitsiidiks on heptakloor (tahke aine), millega hävitatakse samu putukaid kui DDT ja heksakloraaniga. Mõjusaks insektitsiidiks on veel heksaklorobutadieen ($\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$). Seda vedelat mürkkemikaali kasutatakse laialdaselt viinamarjaistandustes.

Viimasel ajal on kasutusele võetud insektitsiide, millel on taimesisene toime. Lehtede pritsimisel või taime kastmisel tungivad need taime juhtkoesse. Selle tulemusena muutub taim haiguskindlaks, putukad aga hoiduvad taimest eemale. Nende mürkkemikaalide eeliseks on, et nad ei kahjusta mesilasi. Näitena võib märkida fosfororgaanilist ühendit oktametüüli jt.

Uuemateks mürkkemikaalideks on veel tiofoss, klorofoss jt. Keemikud töötavad aga järjest uute efektiivsete taimekaitsevahendite loomisel.

Mürkkemikaalide valiku laiendamist tingib olulisena see, et putukad kohanevad pikapeale kasutatava keemilise taimekaitsevahendiga. Seepärast tuleb kasutatavaid preparaate perioodiliselt välja vahetada.

Põllumajanduslike mürkkemikaalide olulisteks omadusteks peavad olema:

- 1) kõrge toksilisus (mürgisus),
- 2) toksiliste omaduste pikaajaline säilimine,
- 3) vastupidavus füüsikalistele mõjutustele (temperatuurile jne.),
- 4) et nad ei kahjustaks inimest, kultuurtaimi, koduloomi, linde ja mesilasi.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millised a) eelised ja b) puudused on põllumajanduslike mürgkemikaalide kasutamisel võrreldes kahjuritõrje mehhaaniliste võtetega?
2. Iseloomustada keemiliste taimekaitsevahendite tootmise perspektiive meie maal NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuste valgusel.
3. Kuidas liigitatakse põllumajanduslikke mürgkemikaale?
4. Kuidas saadakse heksakloraani?
5. Milliseid asjaolusid on vaja arvestada heksakloraani ja DDT kasutamisel põllunduskultuuridele?
6. Millisel kujul suunatakse heksakloraani ja DDT kaubandusvõrku?
7. Miks samal maa-alal ja samale kultuurile ei saa korduvalt sama keemilist taimekaitsevahendit kasutada?
8. Milles seisneb taimesisese toimega insektitsiidide eelis?
9. Milliseid nõudeid tuleb esitada kasutatavatele mürgkemikaalidele?
10. Arvutada, kui palju klorofossi 30%-list kontsentraati ja vett on vaja 50 kg 0,05%-lise tõrjelahuse valmistamiseks.
11. Kui palju benseeni ja kloori on vaja 30 kg heksaklorotsükloheksaani valmistamiseks?
12. Talvitunud kahjuritõrje hävitamiseks pritsitakse kevadel õunapuid 8%-lise viljapuukarbolineumi lahusega. Kui palju karbolineumi ja vett on vaja 40 kg 8%-lise lahuse valmistamiseks?
13. Põllumajanduskultuuride kaitseks kasutatavat heksakloraani kulub 1 ha-le 20 kg 12%-list dusti. Kui palju toimeainet sisaldub sellises dusti koguses?

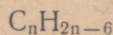
§ 3. BENSEENI HOMOLOOGID.

Tuntakse ühendeid, mille molekulis on üks või mitu benseeni vesiniku aatomit asendunud mitmesuguste süsivesiniku radikaalidega.

Sarnaselt alifaatsete ühendite homoloogilise reaga moodustavad toodud ühendid benseeni homoloogilise rea.

Nagu nende ühendite molekulivalemitest nähtub, lisandub ka siin igale homoloogilise rea järgnevale liikmele aatomite rühm CH_2 — (homoloogiline vahe).

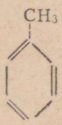
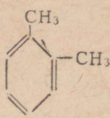
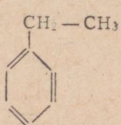
Benseeni homoloogilise rea süsivesinike üldvalemiks on:



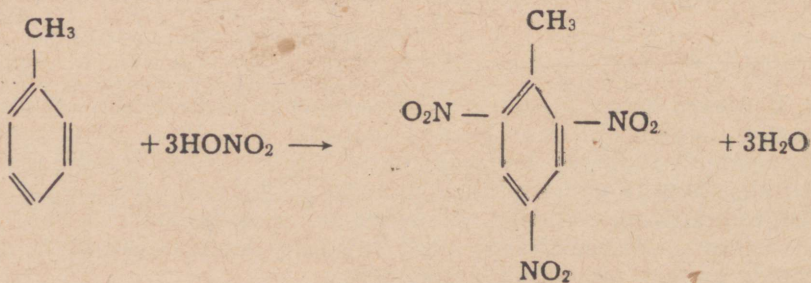
Benseeni homoloogide molekulid koosnevad kõik benseenituumast, millega on liitunud lahtine külghel. Selleks on küllastunud süsivesiniku radikaal. Benseeni puhul $n=6$. Teistes homoloogides kasvab aatomite arv vesiniku aatomite asendamisel mitmesuguste süsivesiniku radikaalidega. Benseeni vesiniku aatomite asendamisel erinevate radikaalidega võib tuletada peale benseeni homoloogide ka teisi aromaatside ühendeid.

Benseeni homoloogide esindajatena vaatleme tolueeni ja ksüleeni.

Benseeni homologid.

Molekuli- valem	Struktuurivalem	Nimetus	Ajalooline nimetus
C_6H_6		Benseen	Bensool
C_7H_8		Tolueen	Toluool
C_8H_{10}		Dimetüül- benseen ehk ksüleen	Ksülool
		Etüülbenseen	Etüülbensool

Metüülbenseen ehk tolueen ($C_6H_5-CH_3$) on benseeni sarnanev värvusetu vedelik. Tolueeni keemispunkt on $110,8^\circ C$. Ka keemilistelt omadustelt sarnaneb tolueen benseeniga. Ta nitreerub aga kergemini kui benseen. Viimase reaktsiooni tulemusena saadakse tugevajõuline lõhkeaine trinitrotolueen (ka trotüül ehk tol):



trinitrotolueen

Tolueenil on ka benseenist erinevaid omadusi.

Katse 1. Valame katseklaasi paar milliliitrit kaaliumperman-ganaadi lahust (nõrgalt lilla värvusega) ja lisame veidi tolueeni. Lahuse lilla värvus kaob. Benseen aga ei muuda kaaliumperman-ganaadi lahuse värvust.

Selle omaduse poolest erineb tolueen benseenist. Tolueen oksü-deerub süsivesiniku radikaali sisalduse tõttu tema molekulis.

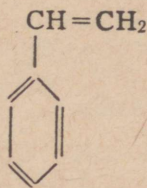
Tolueeni kasutatakse ravimite, värv- ja lõhkeainete valmista-miseks, lahustina, sünteetilise magusaine sahharüini tootmisel jm.

Dimetüülbenseen ehk ksüleen $[C_6H_4-(CH_3)_2]$. Ksü-leen on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga vedelik.

Ka ksüleeni kasutatakse hea lahustina ja lähteainena mitme-sugustel sünteesidel. Ksüleen muudab kaaliumpermanganaadi lahuse värvust.

§ 4. STÜROOL (FENÜÜLETEEN, STÜREEN).

Stürooli struktuurivalem on järgmine:



Stürool kuulub aromaatsete süsivesinike rühma (sisaldab ben-seenituumat). Stürooli võib vaadelda etüleenil ehk eteenil ($CH_2=CH_2$) derivaadina, mille üks vesiniku aatom on asendunud aromaatses süsivesiniku radikaaliga — fenüülradikaaliga — C_6H_5 . Arvestades eelnimetatut, tuntakse stürooli veel fenüül-eteeni nimetuse all.

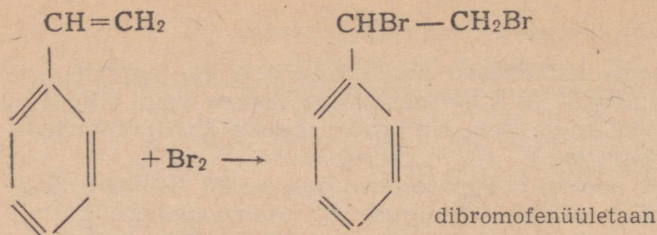
Stürool on nõrga meeldiva lõhnaga värvusetu vedelik. Ta keeb $143^\circ C$ juures.

Teeme kindlaks, millised omadused annab stüroolile benseeni-tuumaga seotud külghel.

Katse 1. Valame kahte katseklaasi veidi stürooli. Ühte lisame broomivett, teise kaaliumpermanganaadi lahust ning loksutame katseklaaside sisu.

Meenutame analoogilist katset benseeniga. Miks need reakt-sioonid stürooliga toimuvad?

Stürooli liitumisreaktsiooni broomiga võib väljendada järgmi-selt:

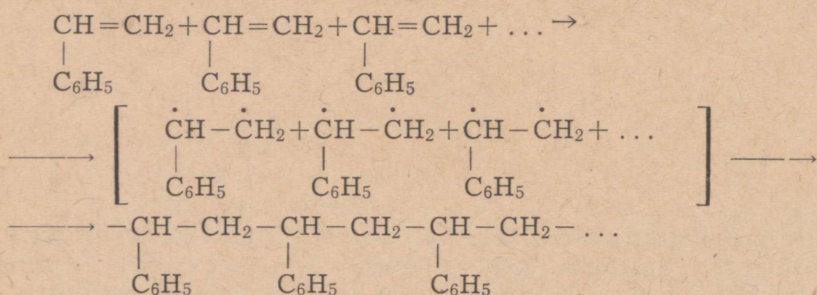


Stürool oksüdeerub ja astub liitumisreaktsiooni ning ka polümeriseerub. Seejuures saadakse klaasitaoline polümeer — polüstürool, mis on väga väärtuslik plastmass.

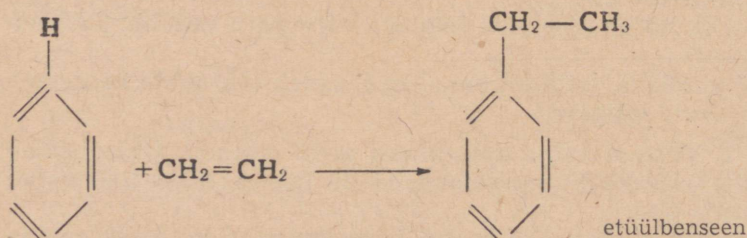
Selgub, et külgahela tõttu on stüroolil täiel määral olemas külastumata süsivesiniku keemilised omadused.

Katse 2. Valame katseklaasi umbes 1,5 ml puhast stürooli ja lisame initsiaatorina nõõpnõelapea suuruse koguse bensoüülperoksiidi*. Kinnitame katseklaasi vertikaalselt statiivi ning soojendame, kasutades asbestvõrku (joon. 88). Reguleerime leegi soojust nii, et stürool rahulikult keeks. 25—30 minuti möödumisel jahutame katseklaasi veega. Stürool on muutunud viskoosseks siirupitaoliseks massiks. On alanud polümerisatsioon.

Lihtsustatud võrrand:

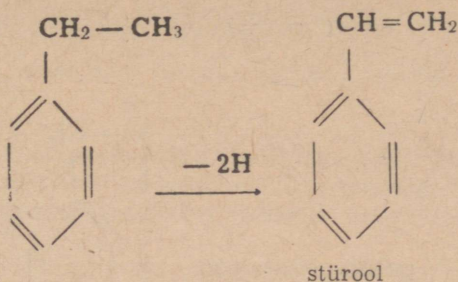


Stürooli ehk fenüüleeteni saadakse benseenist ja etüleenist. Vaheproduktina tekib etüülbenseen:



* Bensoüülperoksiidi puudumisel võib kasutada kaaliumperoksodisulfaati ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) või 30%-list vesinikperoksiidi (2—3 tilka). Siis kestab aga reaktsioon kauem.

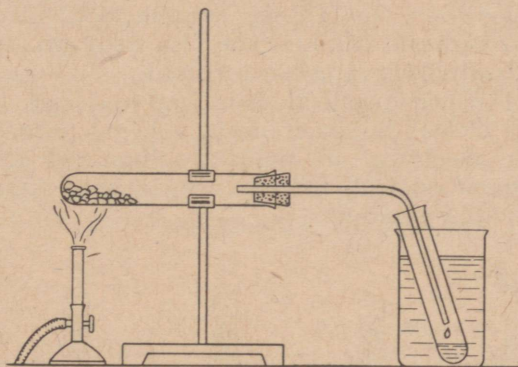
Etüülbenseeni dehüdrogeenimisel tekib stürool:



Märkus. Kui koolis puudub katseteks vajalik stürool, võib seda valmistada polüstürooli depolümerisatsioonil.

Katse 3. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 27. Kuumutame tugevasti (gaasipõleti või muu sobiva soojendamisevahendiga) katseklaasi asetatud polüstüroolist eseme tükikesi. Eralduvad stürooli aurud juhime gaasijuhtetoru abil teise katseklaasi, mida jahutame külma veega. Monomeeri aurud kondenseeruvad ja saame vedeliku — stürooli. Tekkiva aine tõestame broomivee abil ning iseloomuliku lõhna järgi.

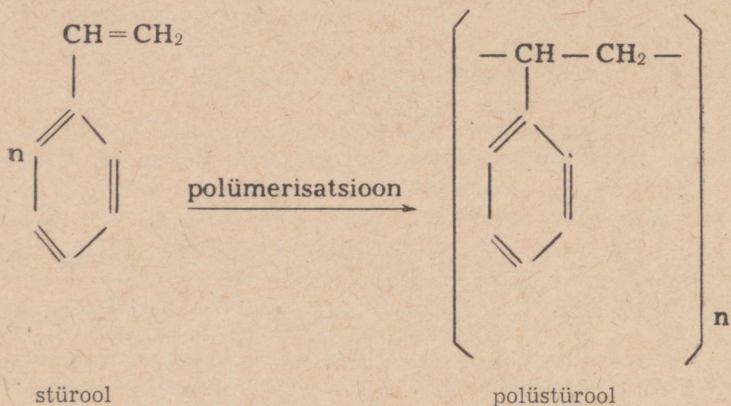
Stürooli kasutatakse suurel hulgal butadienstüroolkautšuki tootmisel.



Joonis 27. Stürooli depolümeriseerimine.

§ 5. POLÜSTÜROOL.

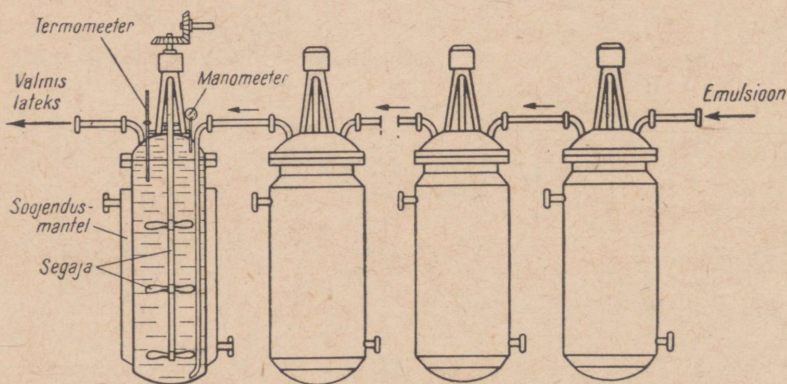
Stürooli polümerisatsiooni reaktsiooni võrrandit võib märkida ka järgmiselt:



Tööstuses viiakse polümerisatsiooniprotsess läbi spetsiaalsetes autoklaavides, nn. polümerisaatorites. Viimased ühendatakse omakorda polümerisaatorite patareiks (joonis 28).

Polüstüroolesemete tootmiseks vajalik polüstürool väljastatakse tehastest väikeste tükikestena. Osa neist on värvuseta, osa aga vastavalt lisatud värvainele värvilised.

Polüstürool on värvusetu klaasitaoline materjal. Klaasiga sarnaneb ta mitte üksnes läbipaistvuselt, vaid tal on ka klaasile iseloomulik kõla. Seetõttu on polüstüroolesemeid kerge eristada teistest plastmasstoodetest, näiteks orgaanilisest klaasist esemest, millel see kõla puudub.



Joonis 28. Polümerisaatorite patareid.

Polüstürooli lahustuvusega tutvumiseks teeme järgmise katse.

Katse 1. Lahustame polüstürooli benseenis. (Võrdluseks asetame polüstürooli tükikesi ka vette. Jälgime lahustuvust ja erikaalu.) Lahustumise kiirendamiseks soojendame mõlemaid katseklaase.

Benseeniga katseklaasi tekib viskoosne vedelik — polüstürooli lahus benseenis. Viime saadud vedelikku klaasplaadile, mille pind on eelnevalt määratud vaseliini või glütseriiniga. Benseeni aurustumisel jääb klaasile polüstüroolkelme. Eemaldame selle klaasilt žiletitera abil.

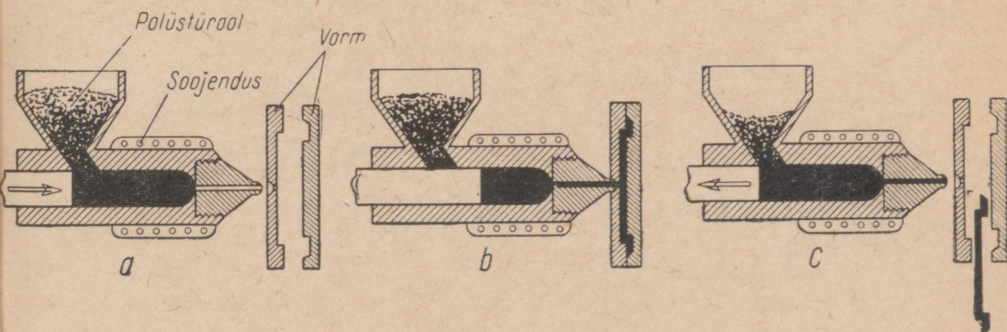
Polüstürool lahustub ka teistes orgaanilistes lahustites (tolueenis, ksüleenis, dikloroetaanis jt.). See omadus võimaldab polüstürooli lahust kasutada kleepimisel liimina. Soojendamisel (300°C juures) polüstürool depolümeriseerub, mille tulemusena tekib tagasi monomeer — stürool. Milleks kasutatakse seda polüstürooli omadust laboratoorses praktikas?

Pastmasside kasutusala leidmisel on tähtis teada, kuidas toimivad neisse happed ja leelised.

Katse 2. Asetame kolme katseklaasi polüstürooli tükikesi. Ühte lisame kontsentreeritud väävel-, teise lämmastikhapet ja kolmandasse kontsentreeritud naatriumhüdrokksiidi lahust. Laseme katseklaase mõnda aega seista. Loksutame ja soojendame nende sisu. Selgub, et väävelhape ja naatriumhüdrokksiid ei toimi polüstüroolisse. Kontsentreeritud lämmastikhappes on aga polüstüroolitükikeste kuju muutunud.

Polüstürooli puudusena tuleb nimetada tema haprust. Viimasel ajal on saadud aga löögikindel polüstürooli liik, millega laienevad polüstürooli kasutusvõimalused.

Polüstürool on odavamaid ja väärtuslikumaid materjale esemete valamiseks rõhu all. Ta on termoplastiline ja kergesti vormitav plastmass. Temast valmistatakse tooteid ilma plastifikaatorit kasutamata.



Joonis 29. Press rõhu all valamiseks.

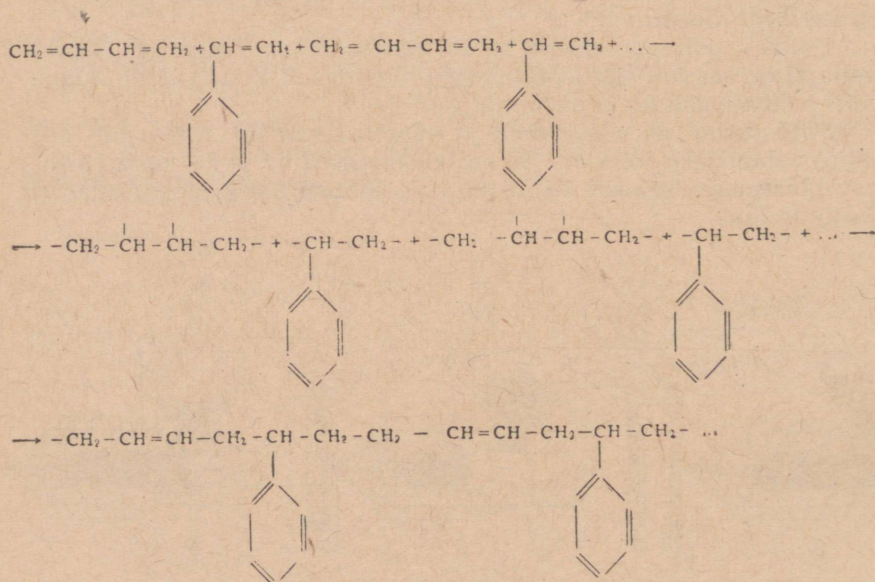
Polüstürool on väga hea elektriisolaator. Seepärast eelistatakse teda isoleermaterjalina teistele plastmassidele. Temast valmistatakse aparaatide nuppe ja teisi osi, samuti kelmeid kaablite isoleerimiseks. Peale selle valmistatakse polüstüroolist prilliraame, arstiriistu, nõõpe, majapidamistarbeid, mänguasju, akumulaatorite karpe, torusid jm.

Polüstüroolesemete kindlaksmääramiseks ei piisa sageli välimuse, kõla ja lahustuvuse kindlakstegemisest ning sulamisproovist katseklaasis, vaid tuleb teha ka põlemisproov. Polüstürool põleb tahmava leegiga.

§ 6. BUTADIEENSTÜROOLKAUTŠUK.

Butadieenstürool kautšuk on saadud butadieeni ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ja stürooli samaaegsel polümerisatsioonil. Sellist polümeeri nimetatakse kopolümeeriks. Kopolümerisatsioon annab võimaluse saada kõrgmolekulaarseid aineid, mis ühendavad endas erinevate polümeeride väärtuslikke omadusi.

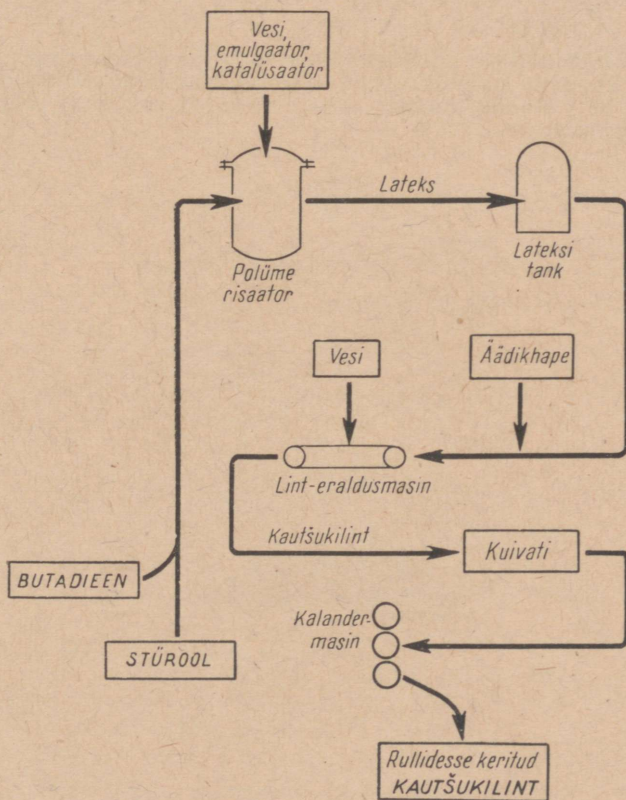
Butadieeni ja stürooli kopolümerisatsiooni võib kujutada järgmiselt:



butadieenstürool kautšuk

Protsess viiakse läbi nn. emulsioonpolümerisatsiooni meetodil. Selle kohaselt valmistatakse butadieenist ja stüroolist vee ja emulgaatori (näiteks seebi) abil emulsioon. Emulsiooni surutakse vastava pumba abil pidevalt polümerisatsioonikatlasse ehk polümerisaatorisse. Sinna lisatakse ka katalüsaator ning nn. stabiliseerivad ained, mis takistavad emulsiooni kihistumist. Et reaktsioon kulgeks täielikumalt, on mitu polümerisaatorit ühendatud järjestikku patareiks. Polümerisaatorite patareist saadakse piimasarnane lateks. Töötlemisel äädikhappega lateks koaguleerub tahkeks massiks ning suunatakse lintalduksmasinasse. Selles pestakse massi ja eraldatakse ta vedelikust. Sama masina valtside vahel vormitakse see mass (kautšuk) lindiks. Nüüd suundub kautšukilint kuivatisse (kuum õhk), sealt edasi aga kalandermasinasse. Siin rullitakse lint veelgi ühtlasemaks ja siledamaks, puuderdatakse kleepimise vältimiseks talgiga ning keritakse rullidesse.

Võrreldes butadieenkautšukiga (buuna) on butadieenstüroolkautšuk (buuna-S) mehhaaniliselt tugevam ning suurema kulumiskindlusega. Viimases ületab ta isegi naturaalkautšuki. Butadieenstüroolkautšuk on väärtuslikuks materjaliks autokummide, transportöörlintide ja teiste tehniliste toodete valmistamisel.



Joonis 30. Butadieenstüroolkautšuki tootmise skeem.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua näiteid benseeni homologidest ja kirjutada benseeni kahe erineva homologgi struktuurivalemid, millel on sama kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis (C_8H_{10}).
2. Milline on benseeni homologilise rea üldvalem?
3. Jutustada toluueeni omadustest ja kasutamisest.
4. Mille poolest benseen a) sarnaneb, b) erineb oma homologidest?
5. Iseloomustada stürooli kui küllastumata süsivesinikku.
6. Koostada stürooli polümerisatsiooni reaktsiooni võrrand. Nimetada polümerisatsiooniks vajalikke tingimusi.
7. Millistel tingimustel toimub stürooli depolümerisatsioon ja milles see seisneb?
8. Millest saadakse ja milleks kasutatakse stürooli?
9. Jutustada polüstürooli tootmisest ja kasutamisest.
10. Mis on kopolümerisatsioon? Kirjutada stürooli ja butadieeni kopolümerisatsiooni reaktsiooni võrrand.
11. Jutustada butadieenstüroolkautsuki tööstuslikust tootmisest ja kasutamisest.

12. Isopreeni ja isobutüleen $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ kopolümerisatsioonil saadakse

butüülkautsuk, mis on keemiliselt väga vastupidav ega lase läbi gaase. Koostada butüülkautsuki saamise reaktsiooni võrrand.

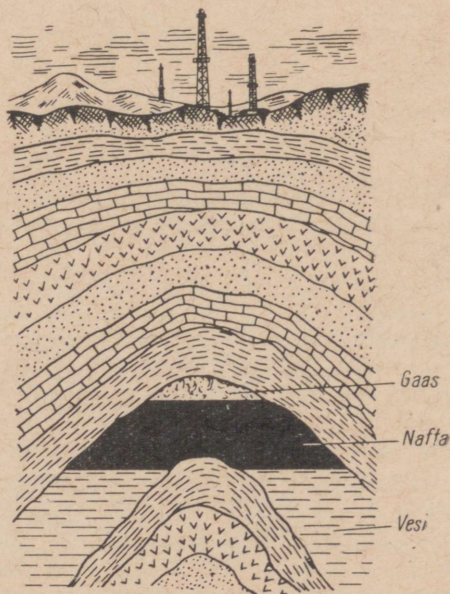
13. Kuidas on võimalik kindlaks teha, kas antud ese on a) polüetüleenist, b) polüstüroolist?

V PEATÜKK.

PÕLEVAD MAAVARAD.

§ 1. LOODUSLIKUD GAASID.

Looduslikud gaasid on tekkinud maapõues asuvate orgaaniliste (nii loomse kui ka taimse päritoluga) jäänuste lagunemise tulemusena. Rajades maakoores endale teed on suurtesse lõhedesse kogunenud võimsad gaasimassid. Gaas on maapõues tavaliselt suure surve all.



Joonis 31. Nafta leiukoha geoloogiline läbilõige.

Kütteks ja keemiatööstuse toorainena kasutatavad gaasid liigitatakse: a) looduslikeks ja b) tööstuslikeks (kunstlikult valmistatud) gaasideks *. Looduslike gaaside (maagaaside) hulka kuuluvad ka naftagaasid. Viimased esinevad naftas lahustunult või vabalt naftakihtide kohal (joonis 31), olles sageli selleks teguriks, mis nafta puuraugust tugeva joana välja paiskab.

1. Looduslike gaaside koostis.

Ülevaate saamiseks looduslike gaaside keemilisest koostisest tutvume tabelis 11 toodud andmetega.

Tabel 11.

Mõnede leiukohtade loodusliku gaasi keskmine koostis
(ruumalaprotsentides).

Leiukohad	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ aurud jt.	CO ₂	N ₂ ja inert- gaasid
Jelšanka (Saraatovi obl.)	93,2	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	4,1
Dašava (Lääne-Ukraina)	97,8	0,5	0,2	0,1	0,05	0,05	1,3
Uhta (Komi ANSV)	88,0	1,9	0,2	0,3	—	0,3	9,3
Stavropol (Stavropoli krai)	97,7	0,2	0,1	—	—	2,0	2,0

Seega sisaldavad looduslikud gaasid keskmiselt 94% metaani ja 6% teisi gaase. Loodusliku gaasi keskmiseks kütteväärtuseks on 6500—9000 kcal/m³.

Naftagaaside koostis on aga erinev. Metaani on neis teiste küllastunud süsivesinike arvel vähem kui looduslikes gaasides. Kokku on naftagaasides küllastunud süsivesinikke keskmiselt 83—97%. Metaanile langeb sellest umbes pool. Põhja-Kaukaasia (Groznoi) naftagaasid sisaldavad näiteks 30,8% metaani, 7,5% etaani, 21,5% propaani ja 30,3% butaani.

Naftagaaside keskmine kütteväärtus on 9000—11 000 kcal/m³.

Võrreldes looduslike gaasidega on tööstuslike gaaside kütteväärtus tunduvalt madalam. Nii näiteks on koksigaasi keskmiseks kütteväärtuseks 4300 kcal/m³, veegaasil — 2400—3000 kcal/m³, generaatorigaasil — 1000—1200 kcal/m³ ja kõrgahjugaasil vaid 900 kcal/m³.

* Tööstuslikeks gaasideks on nafta krakkimisel, kivisöe, põlevkivi ja teiste kütuste koksistamisel tekkivad gaasid ning samuti kõrgahjugaas.



Joonis 32. Tisternid propaaniga.

2. Loodusliku gaasi tähtsamad leiukohad ja gaasijuhtmed Nõukogude Liidus.

Nõukogudemaa gaasitööstus rajaneb loodusliku gaasi suurtel varudel. Geoloogide andmete kohaselt on loodusliku gaasi varud Nõukogude Liidus 55—60 triljonit m^3 , s. o. üks kolmandik maailma loodusliku gaasi varudest. Nõukogude Liit on loodusliku gaasi varude poolest maailmas esikohal. Paljud piirkonnad Siberis, Kesk-Aasias jm. on aga veel vähe uuritud. Seisuga 1963. a. oletleti Nõukogude Liidus umbes 250 loodusliku gaasi leiukohta. Neist on käesoleval ajal suurimad ja tähtsamad järgmised:

1. Põhja-Stavropoli leiukoht (Stavropoli krai), kus gaasivarud ulatuvad üle 160 miljardi m^3 . See leiukoht on varude poolest Nõukogude Liidus esikohal.

2. Gazli leiukoht Usbeki NSV-s, kus gaasivarud ületavad 147 miljardit m^3 .

3. Sebelinka leiukoht Ukrainas, varudega üle 67 miljardi m^3 .

4. Leiukoht Krasnodari krais (66 miljardit m^3).

Teistes leiukohtades on gaasivarud väiksemad.

Leiukohtadest juhitakse looduslik gaas torustiku kaudu linnadesse ja tööstuskeskustesse. Gaasijuhtmete võrguga ühendatakse kõik Nõukogude Liidu tähtsamad majanduspiirkonnad.

Esimeseks Nõukogude Liidus rajatud gaasijuhtmeks oli 69 km pikkune Dašava—Lvovi gaasijuhe (1940.—1941. a.).

1943. a. lasti käiku gaasijuhe Buguruslan—Kuibõšev (160 km), 1945.—1947. a. Saraatov—Moskva (843 km), 1946.—1948. a. Dašava—Kiiev (513 km), mis 1951. a. viidi kuni Moskvani.

1955.—1956. a. ehitati Stavropol—Moskva gaasijuhe, mis varustab gaasiga üle 20 linna. 1965. aastaks ulatus üldine gaasijuhtmete pikkus 40 tuhande kilomeetrini. Kui 1959. a. transporditi gaasijuhtmete kaudu gaasi 20,1 miljardit m³, siis 1965. a. ulatus see arv 120 miljardi kuupmeetriini.

Tähtsamad loodusliku gaasi leiukohad ja gaasijuhtmed on märgitud kaardil lisas.

Gaasijuhtmed on rajatud ka Eesti NSV-sse — Kohtla-Järve—Leningrad (1948. a.) ja Kohtla-Järve—Tallinn (1953. a.). Esimese pikkuseks on üle 200 km, teisel — ligi 150 km. Kohtla-Järve—Tallinn gaasijuhtmele on nüüd ehitatud lisaks veel teine, paralleelne gaasijuhe. Nimetatud juhtmeid kaudu on tulevikus kavas juhtida Tallinnasse ka odavat looduslikku gaasi Daa-vast (läbi Leningradi). Sel juhul on võimalik kasutada põlevkivi rohkem keemiatööstuse toorainena.

3. Loodusliku gaasi keemiline töötlemine.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuses märgitakse, et on vaja tõsta sünteetiliste kiudainete, plastmasside ja teiste sünteetiliste materjalide tootmist. Otsuse täitmiseks võetakse senisest suuremal määral kasutusele looduslikke ja eriti naftagaase.

Looduslike ja naftagaaside peamisteks koostisosadeks on teatavasti metaan ja teised küllastunud süsivesinikud (etaan, propan, butaan jm.). Seda, milleks neid gaase kasutatakse, on käsitletud juba varem. Kordamiseks on siinkohal toodud skeem joonisel 33 (lk. 89).

Kogu maailma gaasitoodangust kasutatakse tänapäeval keemiatööstuse toorainena ligi 25 %. Meie maal on kavas lähema 10—15 aasta jooksul saada pool keemiatööstuse toodangut looduslike ja naftagaaside baasil.

Looduslik gaas on võrreldes keemiatööstuse teiste toorainetega (kivisüsi, põlevkivi, nafta jt.) palju odavam. Kui oletada, et teistest toorainetest saadud produktide omahind on 100 %, siis samade produktide omahind loodusliku gaasi baasil oleks järgmine:

ammoniaak	— 50 %
sünteetiline piiritus	— 80 %
sünteetiline kautšuk	— 92 %
polümeerid (plastmassid ja kiudained)	— 77 %
atsetüleen	— 37 %

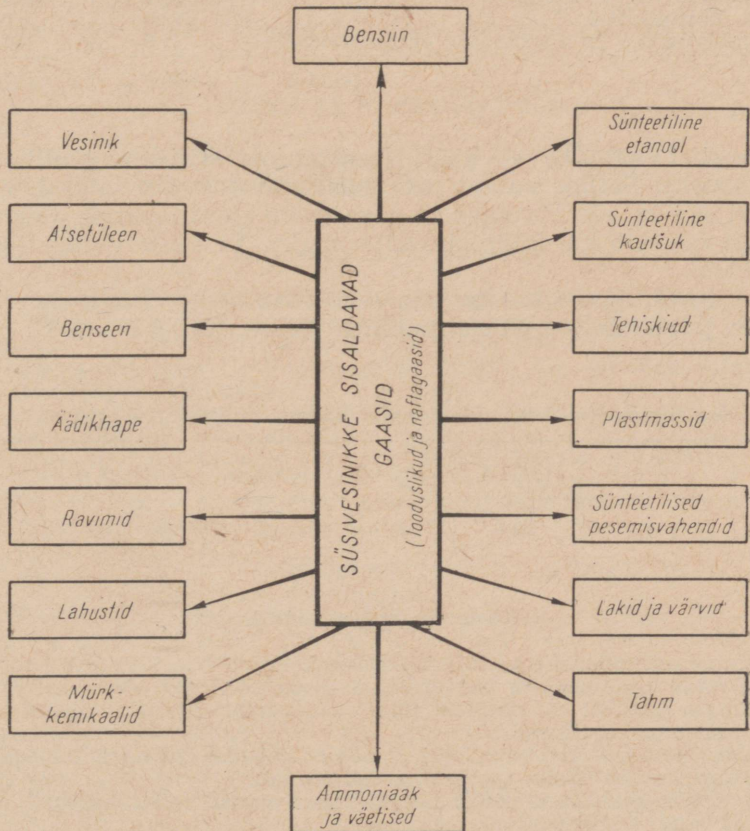
Nagu näitest selgub, annab loodusliku gaasi kasutamine rahvamajanduses suurt kokkuhoidu. Pealegi vabaneb sellega palju toiduks ning loomasöödaks vajalikke aineid, mis on üheks küllaltki oluliseks teeks toiduainete külluse loomisel meie maal.

1957. aastal kasutati piirituse tootmiseks 1,7 miljonit tonni teravilja. Selle teraviljakoguse kasutamisel loomasöödana oleks võinud saada täiendavalt ligi 350 tuhat tonni liha. 1965. a. vabanes aga üksnes sünteetiliste pesemisvahendite arvel, mida valmistatakse looduslikust gaasist, 350 tuhat tonni rasvaineid.

Mitmesuguste toorainete kulu piirituse ja kautsuki tootmiseks.

Tooraine	1 tonni piirituse tootmiseks	1 tonni kautsuki tootmiseks
Propan- ja butaan-fraktsiooni segu . . .	2 tonni	4,5 tonni
Teravilja	4 „	8,8 „
Kartuleid	10 „	22,0 „
Suhkrupeeti	14 „	25—40 „

Loodusliku gaasi kasutamine võimaldab kokku hoida mitte üksnes toiduaineid, vaid ka väärtuslikke metalle. 1965. aastaks suunati masinaehitusse 5—7 tuhat tonni plastmasse, mis



Joonis 33. Looduslike gaaside kasutusalasid.

asendab 20—25 tuhat tonni metalli, s. o. 10% aastasest metalli vajadusest.

Loodusliku gaasi osatähtsus suureneb märgatavalt meie maa kütusebilansis — seitseaastaku lõpuks võrreldes 1958. aastaga üle kolme korra. Gaasi kasutamisest 1965. aastal annab ülevaate järgmine tabel.

Gaasi kasutamine 1965. aastal.

Tabel 13.

Kasutajad	Miljardit m ³	%
Kommunaalettevõtted	14,0	9,3
Keemiatööstus	8,5	5,7
Mustmetallurgia	26,7	17,9
Tsemenditööstus	8,4	5,6
Masinaehitus	12,0	8,0
Energeetika	56,0	37,3
Teised tööstusharud	12,9	8,5
Gaasijuhtmistiku ja leiukohtade eksploatatsioon	11,5	7,7
Kokku	150,0	100%

Tabelist nähtub, et gaasi kasutatakse eriti energeetilisteks vajadusteks. Selline suund saab mõistetakse, kui märkida, et elektrijaamas, kus kütuseks on gaas, tuleb elektrienergia omahind märksa odavam kui hüdroelektriijaamades. Viimaste ehitamine on kulukam.

Loodusliku gaasi kasutamine võimaldab seega tõsta meie rahva heaolu ja elatustaset. Gaasi tootmise kasvu näitab tabel 14.

Tabel 14.

Gaasitoodangu kasv Nõukogude Liidus (miljardites m³-tes).

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.	1970. a.	1980. a.
0,02	3,4	29,9	91,5	150,0	310—325 (plaan)	680—720 (plaan)

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milline on looduslike gaaside keemiline koostis?
2. Võrrelda mitmesugusel teel toodetud gaase kütteväärtuselt.
3. Näidata kaardil Nõukogude Liidu tähtsamad loodusliku gaasi leiukohad ja gaasijuhtmed.
4. Tuua näiteid loodusliku gaasi eelistest a) keemiatööstuse toorainena, b) kasutamises teistes rahvamajandusharudes.
5. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - 1) $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl$
 - 2) $C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 \rightarrow C_3H_7Br$
 - 3) $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl$

6. Koostada jodometaan, kloroetaani, dibromoetaani, tetrabromobutaani, normaaleheksaani, tsükloheksaani ning jodopentaani molekuli- ja struktuurivalemid.
7. Koostada reaktsiooni võrrandid a) vesiniku, b) atsetüleen, c) metaani klooriderivaatide ja d) tahma saamise kohta looduslikust gaasist (metaanist).
8. Meenutada, kuidas toodetakse metaanist tööstuslikult atsetüleen.
9. Gaasiliste kütuste keemilise koostise määramisel absorbeeritakse süsinikdioksiid kaaliumhüdrosiidi lahusega. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi saab siduda 20 g 30%-lise kaaliumhüdrosiidi lahuse abil.
10. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi ja veeauru tekib 10 m³ Groznõi toodetud naftagaasi põletamisel, kui see sisaldab ruumalaliselt keskmiselt 30% metaani, 8% etaani, 20% propaani, 26% butaani ja 16% pentaani.
11. Dašava gaas sisaldab keskmiselt 97% metaani, 1% etaani, 0,4% propaani, 0,2% süsinikdioksiidi ja 1,4% lämmastikku. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 1 m³ selle gaasi põletamiseks (võtta, et hapnikku on õhus ruumalaliselt 20%)?
12. Kui suure ruumala võtab enda alla gaasisegu, mis koosneb 0,25 moolist metaanist, 1,2 moolist etaanist ja 3 moolist propaanist (normaalingimustel)?
13. Propaani bromeerimisel saadi 246 g bromopropaani. Mitu liitrit propaani kulus reaktsioonil, kui reaktsiooni saagiseks võtta 100%?

§ 2. NAFTA JA NAFTASAADUSED.

Arvestades tänapäeva transpordi ja keemiatööstuse vajadusi, on nafta üheks tähtsamaks maavaraks.

1. Tähtsamad nafta leiukohad.

Nõukogude Liit on uuritud naftavarude poolest maailmas esikohal. Seejuures 80% naftavarudest asub Nõukogude Liidu idarajoonides, eriti Lääne-Siberis.

Seitse aastaku algul loeti Nõukogude Liidus üle 400 nafta leiukoha. Nimetame neist vaid tähtsaid:

- 1) Kaukaasias — Bakuu piirkonnas, Dagestanis, Krasnodari ja Stavropoli krais.
- 2) Volga ja Uraali vahel — Tatari ja Baškiiri ANSV-s, Kuibõševi, Saratovi, Volgogradi, Permi oblastis, Komi ANSV-s jm.
- 3) Kesk-Aasias — Turkmeeni, Usbeki, Kirgiisi ja Kasahhi NSV-s.
- 4) Ukrainas — Poltava ja Sumõ oblastis.
- 5) Moldaavia NSV-s.
- 6) Lääne-Siberis — Tjumeni oblastis Irtõši ja Obi jõgede vahel.
- 7) Irkutski oblastis Leena jõe ülemjooksul.

Nafta transpordis minnakse üle torujuhtmete kasutamisele.

1963. a. lõpul lasti käiku 4500 km pikkune nafta torujuhe, mis varustab Poola RV, Ungari RV, Tšehhoslovakkia SV ja Saksa Demokraatlikku Vabariiki Volgamaalt (Kuibõševi oblastist) tuleva naftaga. Nafta transport torude kaudu on mitu korda odavam kui transport raudteel või laevadega.

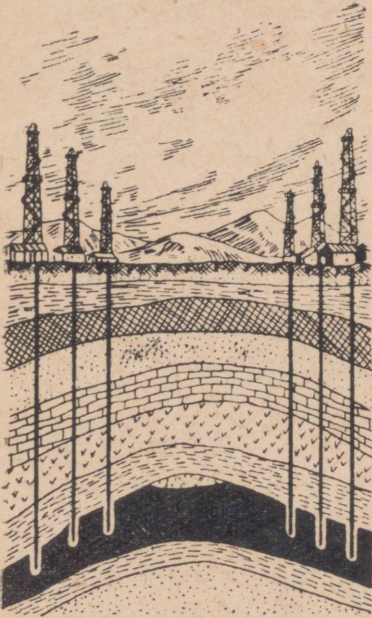
Iga aastaga kasvab tarvidus nafta järele. Seda näitab ilmekalt toornafta maailmatoodangu kasvamine 800 miljonilt tonnilt 1950. aastal 1300 miljoni tonnini 1963. aastal. Suuri naftaleiukohti on ka Ameerika Ühendriikides, Mehhikos, Rumeenia SV-s, Hiina RV-s, Jaapanis, Indoneesias, Iraanis jm. Maailma naftavarud on aga veel puudulikult uuritud. Hiljuti leiti rikkalikud nafta leiukohad Põhja-Aafrikas. Alžeeria, Tuneesia ja Liibüa annavad 35 miljonit tonni naftat aastas.

2. Nafta tootmine.

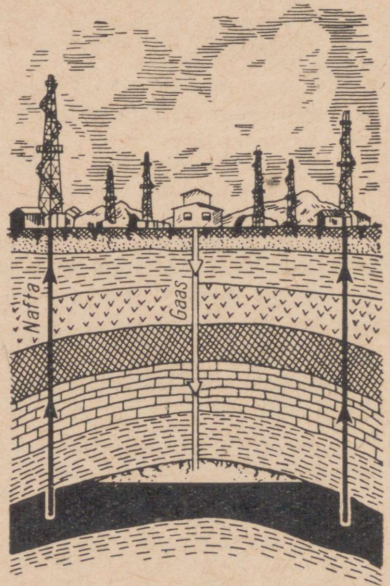
Nafta paikneb maakoore mitmesugustel sügavustel, kus naftaga on läbi imbunud urbsed kivimid (liivakivi, lubjakivi). Nafta koguneb maakoore kurdudesse. Tavaliselt on nafta kogunemispaidad seal, kus maakoore kihide kumerused moodustavad kuplikesi. Naftat sisaldavate kihtide all ja peal asuvad harilikult tihedad savikihid, mis ei lase naftat ja gaase läbi.

Naftas on tavaliselt lahustunud gaasilised süsivesinikud (metaan, etaan jt.). Nafta alla koguneb vesi. Nafta kohal aga asuvad gaasilised komponendid — naftagaasid.

Naftat toodetakse juba ammu. Algul kogusid inimesed vaid seda naftat, mis oli loomulikult teel tunginud maapinna lohkudesse ja pragudesse. Hiljem hakati rajama kaeve, mis ulatusid kuni naftalademeteni. See viis oli aga raske ja ka ohtlik, kuna sageli tekkisid plahvatused ja tulekahjud, millega kaasnesid inimohvrid.

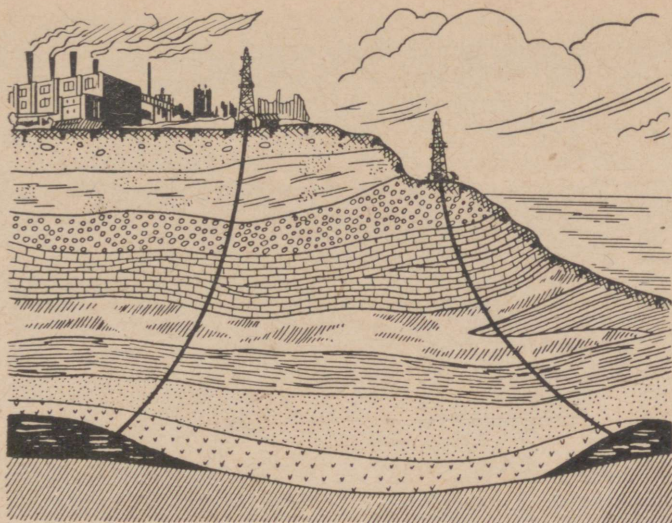


Joonis 34. Naftapuuraukude paiknemine.



Joonis 35. Nafta tungimine maapinnale gaaside või suruõhu kasutamise tõttu.

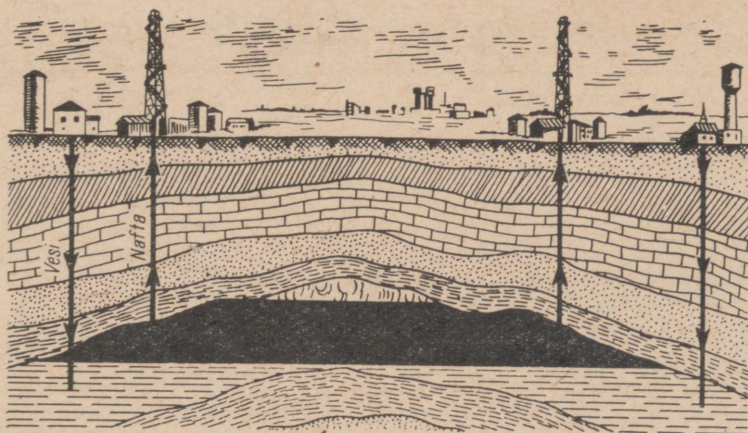
XIX sajandi keskpaiku hakati nafta tootmiseks puurauke rajama. Esimene mehhaniseeritud löökpuurimisega puurauk tehti Venemaal Põhja-Kaukaasias 1864. aastal. Sellest peale algas puurimistehnika areng. Käesoleval ajal toodetakse naftat sel meetodil suurtest sügavustest. Harilikult rajatakse selleks vertikaalsed puuraugud, mis paiknevad üksteisele võrreldes lähedal. Mõnikord asuvad aga naftalademed linnade, hoonete ja merepõhja all. Sel juhul rajatakse kõverdunud puuraugud. Kui naftalademed paiknevad merepõhja all, siis rajatakse puuraugud kaldale või merre. Bakuus on mere kohale rajatud niiviisi terve naftatootmise linn. Kui nafta on maakoore kihtide ja gaaside tugeva surve all, siis paiskub ta iseenesest



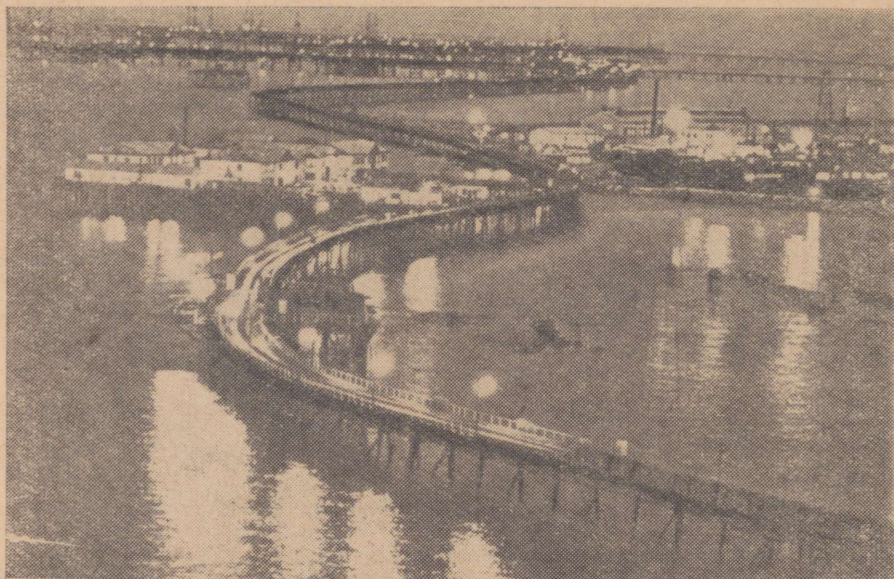
Joonis 36. Kõverdatud puuraugud.

maapinnale. Kui aga nafta ei ole rõhu all, siis pumbatakse naftakihti vett ja sel teel tekitatakse rõhk. Mitteküllaldase surve puhul naftakihis juhitakse sinna suruõhku, et nafta paisuks maapinnale.

Tsaari-Venemaa naftatööstus oli peaaegu täielikult väliskapitalistide käes, kellele anti õigus naftat toota ja turustada nii Venemaal kui ka välismaal. Et hoida enda käes naftamonopoli, pidurdasid välismaised naftatööstuse valdajad uute naftaleiukohtade kasutuselevõtmist. Olukorda iseloomustab fakt, et Venemaa vedas naftasaadusi välismaalt sisse.



Joonis 37. Vesi tekitab naftakihis rõhu.



Joonis 38. Üks naftatootmise rajoon Kaspia merel.

Kodusõja ajal sai naftatööstus rängalt kannatada. Sõjajärelne tase saavutati taas 1927. aastal. Suure Isamaasõja päevil purustasid saksa okupandid paljud Lääne-Ukraina, Krasnodari ja Groznõi naftatööstuse ettevõtted. Pärast taastamisperioodi forsseeriti nafta tootmist ja töötlemist. Nafta tootmise dünaamikat näitavad ilmekalt andmed tabelis 15.

Tabel 15.

**Naftatoodangu kasv Nõukogude Liidus
(miljonites tonnides).**

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1962. a.	1965. a.	1970. a. (plaan)	1980. a. (plaan)
10,3	31,1	113,2	186,2	240	390	700

Käesoleval ajal on Nõukogude Liit naftatoodangult Ameerika Ühendriikide järel teisel kohal maailmas.

3. Nafta koostis ja omadused.

Keemiliselt koostiselt on nafta mitmesuguste vedelate süsivesinike segu, milles on lahustunud olekus veel gaasilised ja tahked süsivesinikud. Erinevate leiukohtade naftal on sageli väga

erinev koostis. Groznõi ja Lääne-Ukraina nafta sisaldab näiteks rohkesti metaani homoloogilise rea süsivesinikke (parafiine), mille üldvalem on C_nH_{2n+2} . Bakuu nafta koosneb aga peamiselt tsükloparafiinidest — tsüklopentaanist, tsükloheksaanist jt. (üldvalem C_nH_{2n}). Nafta keemilise koostise uurimisel on suuri teeneid tuntud vene keemikul V. Markovnikovil. Tema avastaski nafta koostises tsükloparafiinid ja nimetas neid nafteenideks. Nõukogude Liidu leiukohtade nafta koosneb peamiselt tsükloparafiinidest (kuni 80%) ja nende homoloogidest. Aromaatseid süsivesinikke leidub Nõukogude Liidus näiteks Permi naftas.

Oletatakse, et nafta on tekkinud aegade vältel maapõues kõrge rõhu ja temperatuuri toimel loomade ja taimede jäänustest.

Nafta on viskoosne, iseloomuliku lõhnaga vedelik. Värvuselt esineb naftat helekollasest kuni punakaspruuni ja isegi mustani. Nafta ei lahustu vees ning jääb selle pinnale (erikaal 0,7—0,95). Nafta põleb tugevasti suitseva leegiga. Tema kütteväärtuseks on keskmiselt 10 000 kcal/kg. On teada, et Bakuu elanikud kasutasid juba iidsetel aegadel kütteks naftaga immutatud mulda.

Professor V. Markovnikov.

Vladimir Vassiljevitš Markovnikov on A. Butlerovi väljapaistev õpilane. Markovnikov sündis Nižni Novgorodi (nüüd Gorki) lähedal asuvas Tšernoretsi külas. Pärast keskkooli lõpetamist 1856. aastal astus ta Kaasani Ülikooli õigusteaduskonda. Samal ajal käis ta Butlerovi orgaanilise keemia loengutel ja töötas viimase juhatusel laboratooriumis. Pärast ülikooli lõpetamist jäi ta tööle laborandina Butlerovi keemialaboratooriumisse.

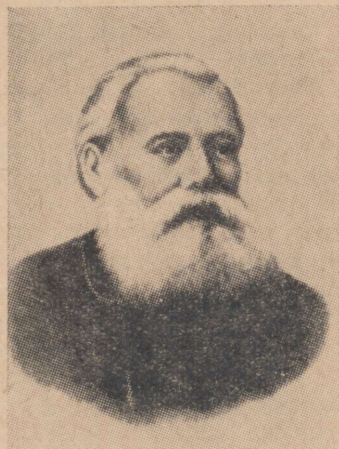
1862. aastal hakkas ta ülikoolis pidama loenguid anorgaanilises ja analüütilises keemias.

1865. aastal kaitses keemia magistri dissertatsiooni ning neli aastat hiljem doktori dissertatsiooni teoreetilise keemia alal. Samal aastal valiti ta keemiaprofessoriks. Alates 1873. aastast kuni surmani töötas ta Moskva ülikooli professorina. Markovnikov arendas hiilgavalt edasi Butlerovi teooriat orgaaniliste ainete ehitusest. Ta avastas keemiliste reaktsioonide kulgemise mitmed seaduspärasused, nn. Markovnikovi reeglid.

Markovnikov töötas edukalt nafta keemilise koostise uurimisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Leida kaardil tähtsamad nafta leiukohad Nõukogude Liidus.
2. Jutustada nafta paiknemisest maa-koos.
3. Kuidas toodetakse naftat?



V. Markovnikov (1839—1904).

4. Kasutades tabelis 15 toodud andmeid, koostada diagramm, mis iseloomustab naftatoodangu kasvu Nõukogude Liidus.
5. Millised on nafta füüsikalised omadused?
6. Jutustada nafta keemilisest koostisest.
7. Mis on naftagaasid ja millest nad koosnevad?
8. Võrrelda koostiselt naftagaase ja looduslikku gaasi.
9. Kui suurt hoidlat on vaja 10 tonnile naftagaasile, mis sisaldab kaaluselt 42% CH_4 , 24% C_2H_6 , 20% C_3H_8 , 10% C_4H_{10} ja 4% C_5H_{12} ?
10. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 1 m^3 gaasisegu põlemisel, kui see sisaldab 60% C_3H_8 ja 40% C_4H_{10} ?

4. Nafta fraktsioneerimine ja fraktsioneerimisaadused.

Nafta töötlemisel nii füüsikalisi kui ka keemilisi meetodeid kasutades võib saada üle poole miljoni keemilise ühendi.

Naftasaadusteks loetakse kõigepealt nafta fraktsioneerimisel (järgjärgulisel destilleerimisel) tekkivaidprodukte.

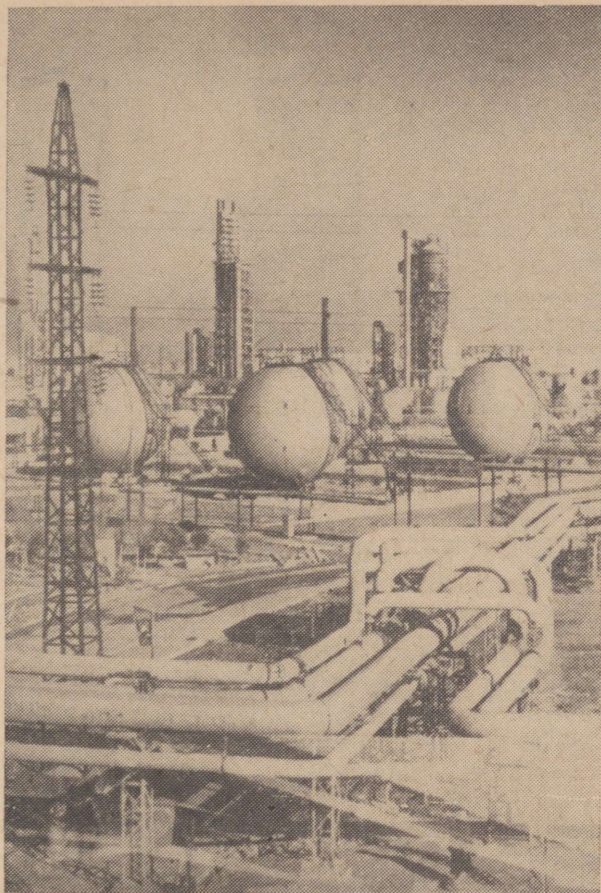
Koostisainete eraldamine naftast põhineb süsivesinike füüsikalisel omadusel, mille kohaselt süsiniku aatomite arvu suurenemise määral molekulides suureneb ka keemispunkt. Destilleerimisel aurustuvad ning eralduvad naftast kõigepealt väiksema süsiniku aatomite arvuga ning madalama keemispunktiga süsivesinikud. Naftast kogutakse järgmisi fraktsioone:

1. fraktsioon — keemistemperatuuriga 40—150°C. Seda fraktsiooni nimetatakse bensiini fraktsiooniks ning ta koosneb süsivesinikest 5—9 süsiniku aatomiga molekulis.
2. fraktsioon — keemistemperatuur 150—300°C. Fraktsioon on tuntud petrooleumi fraktsiooni nimetuse all. Siia kuuluvad süsivesinikud 9—16 süsiniku aatomiga molekulis.
3. fraktsioon — keemistemperatuur üle 300°C. Siia kuuluvad suurema süsiniku aatomite arvuga süsivesinikud ja seda nimetatakse solaarõlide fraktsiooniks. Solaarõlide töötlemisel saadakse veel bensiini ja ka määrdeõlisid.

Nafta destillatsioonil jääki nimetatakse masuudiks. Selles sisalduvad süsivesinikud ei destilleeru lagunemata. Masuuti kasutatakse vedelkütusena tööstuses ning määrdeõli saamiseks (värtnaõli, masinaõli, silindriõli jt.). Selleks destilleeritakse masuuti madalal rõhul (vaakuumdestillatsioon), mille juures koostisained keevad madalamal temperatuuril ega lagune. Musta vaigutaolist massi, mis jääb järele masuudist vaakuumdestillatsioonil, nimetatakse gudrooniks. Gudrooni kasutatakse teekatete immutamiseks — nn. bitumineerimiseks jm.

Üle 300°C juures keevate fraktsioonide destilleerimisel veeauruga saadakse vaseliini, mis on vedelate ja tahkete süsivesinike segu. Mõnedest naftasortidest saadakse ka parafiini, mis on tahkete süsivesinike segu.

Kergemad nafta fraktsioonid kuuluvad veel edasisele fraktsio-



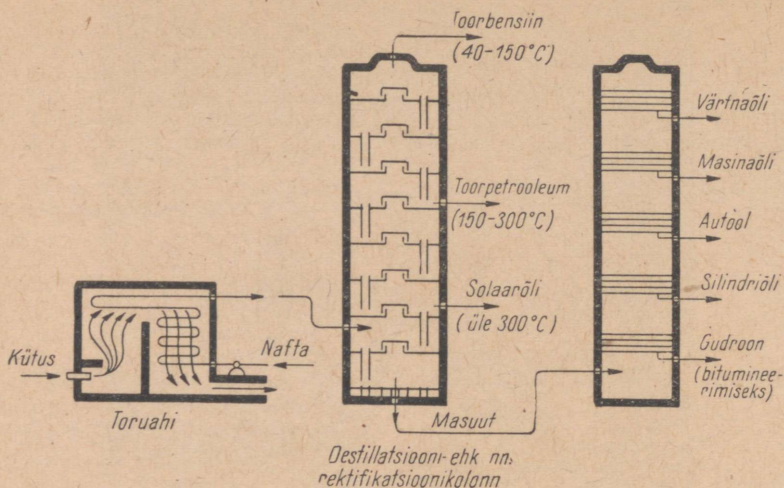
Joonis 39. Nafta töötlemise tehas.

neerimisele. Nii saadakse esimesest fraktsioonist näiteks petrooleetrit (keemistemperatuur $40\text{--}70^{\circ}\text{C}$), kergebensiini (keemistemperatuur $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$) ja raskebensiini (keemistemperatuur $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$). Petrooleeter on heaks lahustiks rasvadele ja vaikudele. Lahustitena kasutatakse ka kerge- ja raskebensiini. Viimased on karburaatormootorite kütusteks.

Petrooleumi kasutatakse raketikütusena, traktorikütusena ja põletusainena petrooleumilampides ning laternates jm.

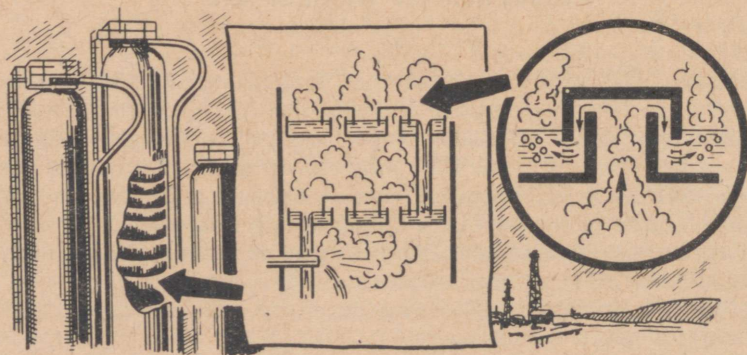
Solaarõlid on aga tuntud diiselmootorite kütusena, kütteõlina ja keemiatööstuses lahustina.

Tööstuslikku seadet, milles toimub nafta fraktsioneerimine, nimetatakse rektifikatsioonikolonniks. Viimane on

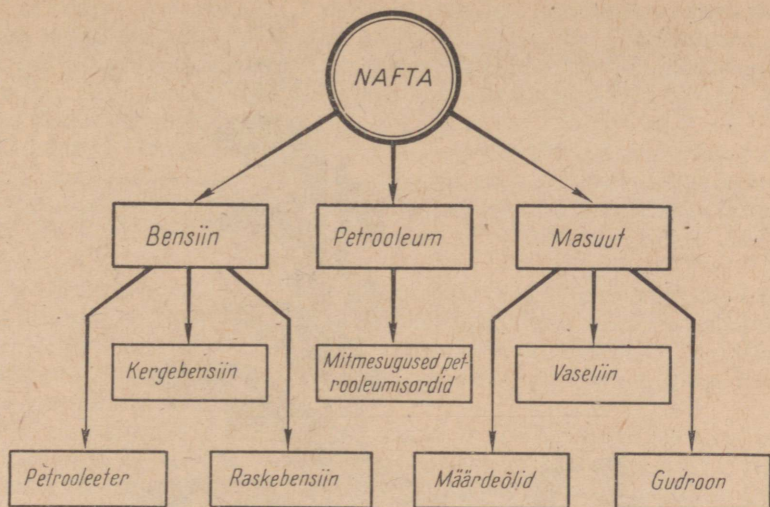


Joonis 40. Nafta rektifikatsioonikolonn skeem.

30—40 m kõrgune silindrikujuline torn, milles on palju riuleid. Riulitel on avased torukeste ja kuplitega (joonis 41). Selliseid riuleid nimetatakse rektifikatsioonikolonn taldrikuteks. Kui toornafta on puhastatud mudast ja eraldatud vesi, soojendatakse teda toruahjus 360°C -ni. Sellel temperatuuril aurustub enamik nafta koostisse kuuluvatest ainetest. Nafta aurud voolavad nüüd rektifikatsioonikolonn, tõustes läbi taldrikutes olevate avade ülespoole. Seejuures nafta koostises olevate süsivesinike aurud jahtuvad ja kondenseeruvad erinevate keemistemperatuuride tõttu erinevatel taldrikutel. Taldrikutele kogunev kondensaat voolab torude kaudu



Joonis 41. Rektifikatsioonikolonnis paiknevad taldrikud.



Joonis 42. Nafta fraktsioneerimise saadused.

allpool olevatele taldrikutele. Teatud taldrikutelt võetakse produktsiooni. Kolonni alumisse ossa koguneb masuut, mis läheb edasisele töötlemisele.

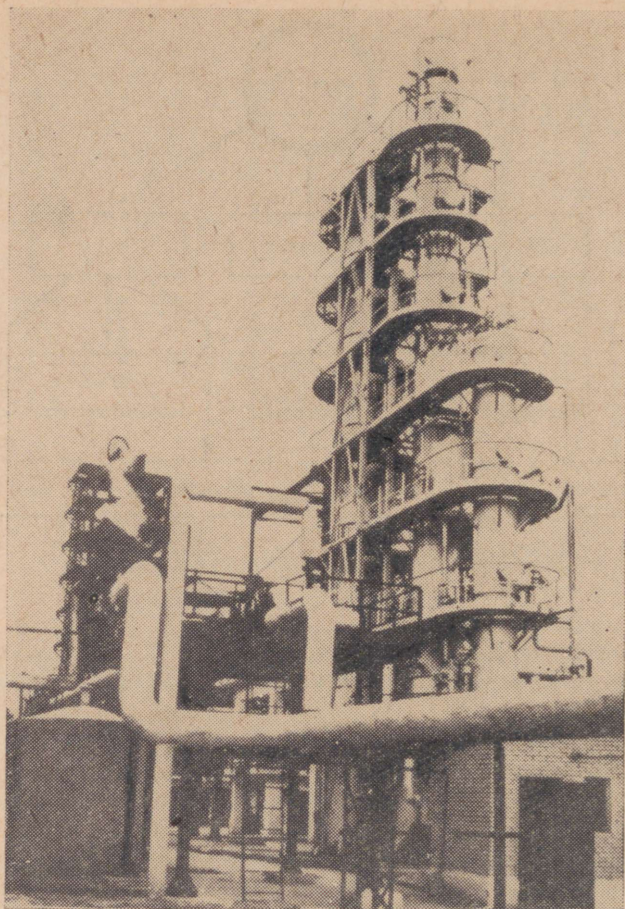
Nafta töötlemise (fraktsioneerimise) võimsus kasvas 1965. aastal 1958. aastaga võrreldes 2,3-kordseks.

5. Krakkimine.

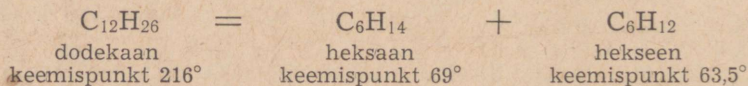
Naftas leidub suhteliselt vähe süsivesinikke, mis keemistemperatuurilt vastaksid bensiini nõuetele. Fraktsioneerimisel õnnestub naftast saada ainult kuni 20% bensiini. Autotranspordi ja lennunduse hoogne areng suurendas tunduvalt bensiini vajadust. Bensiinihulga suurendamiseks töödeldakse naftat või tema fraktsioone, eriti masuuti erilisel viisil, mida nimetatakse krakkimiseks.

Krakkimisel kuumutatakse naftat või selle esialgsel fraktsioneerimisel järelejäänud masuuti tugevasti (kuni 600°-ni) ilma õhu juurdepääsuta kõrgendatud rõhul (terminine krakkimine). Neis tingimustes katkevad süsivesinike molekulide pikad ahelad ja tekivad väiksema süsiniku aatomite arvuga molekulid. Krakkimise tulemusena saadakse palju madalama keemistemperatuuriga süsivesinike segu.

Näiteks võib süsivesinik dodekaan ($C_{12}H_{26}$) laguneda heksaaniks (C_6H_{14}) ja hekseeniks (C_6H_{12}):



Joonis 43. Krakkimisseade nafta töötlemise tehases.



Termilisel krakkimisel võib naftast saada üle kahe korra enam bensiini kui fraktsioneerimisel.

Esimese patendi täiustatud krakkimismenetlusele maailmas võttis vene insener V. Suhhov 1891. a., kuid enne teda olid katsetanud petrooleumi saamist krakkimisel juba vene insenerid Ragozin (1879) ja Aleksejev (1885). 1913. a. hakati Ameerikas nafta krakkimisel kasutama Suhhovi menetlust.

Termiline krakkimine võib toimuda ka looduslikul teel maa-põues (seal valitsevate tingimuste tõttu). Sellise krakkimise on läbi teinud näiteks Siberi mitmete leiukohtade nafta, mis sisaldab rohkem madala keemispunktiga süsivesinikke. Siberi naftat loetakse parimaks maailmas.

Termilise krakkimise kõrval kasutatakse tänapäeval väga laialdaselt ka katalüütilist krakkimist. Katalüsaatoritena kasutatakse näiteks alumiiniumkloriidi või alumiiniumsilikaati. Katalüütilisel krakkimisel tõuseb bensiini üldine saagis naftast 80 %-ni.

Krakkimisel tekib naftast hulgaliselt nafta krakkgaase. Neis leidub nii küllastunud süsivesinikke (metaanirea süsivesinikke) kui ka olefiine. Nafta krakkgaasid on tähtsaks tooraineks tänapäeva orgaanilises sünteesis (piirituse, atsetooni, butadieeni, dikloroetaani jt. tootmisel).

Nii on tähtsad mitte üksnes nafta fraktsioneerimise saadused, vaid keemiatööstuse väärtusliku toorainena ka naftagaasid, nafta puuraugust koos naftaga välja pumbatud vesi (sisaldab joodi, broomi jm.) ja nafta krakkgaasid.

Katalüütilise krakkimise võimsus suurenes seitseaastaku lõpuks ligi 5-kordseks võrreldes 1958. aastaga.

§ 3. BENSIIN MOOTORIKÜTUSENA. MÄÄRDEÖLID.

Bensiin on kergesti aurustuv ja seetõttu väga tuleohtlik vedelik. Tema erikaal on keskmiselt 0,7—0,8, kütteväärtus 10 200—10 500 kcal/kg. Enamik automajanduses kasutatavat bensiini saadakse nafta ja masuudi krakkimisel. Krakkbensiin on kollaka värvuse ja ebameeldiva lõhnaga vedelik. Seismisel moodustuvad temas vaikained, mis muudavad bensiini autodele kõlbmatuks. Vaikainete tekkimise vältimiseks lisatakse krakkbensiinile inhibiitoreid. Saadakse nn. inhibeeritud krakkbensiin, mida autod peamiselt kasutavadki.

Mootorikütusena kasutatakse ka põlevkiviõlist ning kivisöest toodetud bensiini (sünteeetilist vedelkütust). Vedelkütust saab sünteesida järgmiste menetluste abil.

1. Tolmuks peenestatud kivisüsi segatakse mineraalõlidega ja soojendatakse autoklaavides kõrgel rõhul ning temperatuuril vesiniku keskkonnas. Sel menetlusel saadakse 1,5—2 tonnist kivisöest 1 tonn bensiini.

2. Kivisöest ja veest valmistatakse esmalt veegaas, s. t. H_2 ja CO segu. Vesinikuga rikastatud veegaasi juhtimisel kõrgemal temperatuuril üle katalüsaatori saadakse küllastunud süsivesinike segu — bensiin.

3. Pruunsöe või põlevkivi töötlemisel tekkiva tõrva destilleerimisel saadakse bensiini, määrdeõlisid jt. aineid.

Bensiini kõrgeväärtuslikkust hinnatakse tema puhtuse, keemspiiride ja oktaanarvu järgi.

Kui mootori silindrisse suundub bensiini ja õhu plahvatav segu, surutakse see kokku ja süüdatakse. Teame aga, et kompri-

meerimisel iga reaalne gaas (ka bensiiniauru ja õhu segu) sooje-
neb ning võib seetõttu ise süttida. Olenevalt bensiini omadustest
isesüttimine kas toimub või ei toimu. Isesüttimise korral on moo-
toris kuulda metalse kõlaga kloppimist. Sellist küttesegu põlemist
nimetatakse detonatsiooniks. Öeldakse, et detonatsiooni
põhjustav kütus ei ole kompressioonikindel ehk detonatsioonikin-
del. Detonatsiooni esinemine koormab üle väntmehhanismi osi ja
põhjustab sageli nende purunemist. Öeldu põhjal on selge, et on
vaja kuidagi iseloomustada erinevaid bensiini sorte nende komp-
ressioonikindluse põhjal. Seda tehakse oktaanarvuga.

**Kütuse oktaanarvuks nimetatakse isooktaani (C_8H_{18}) protsenti
tema segus normaalheptaaniga (C_7H_{16}), mis detonatsioonikindlu-
selt vastab kütusele.**

Isooktaan * on detonatsioonikindel kütus ja tema antidetonat-
sioonilist omadust hinnatakse leppeliselt 100-ga.

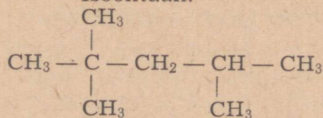
Normaalheptaan ** on aga väga väikese detonatsioonikindlu-
sega ja tema oktaanarv on leppeliselt 0. Segades vastavates vahe-
kordades normaalheptaani isooktaaniga, saame rea kütuseid, mille
oktaanarv ulatub 0-st 100-ni. See kütuste rida moodustab nn.
tüüp- ehk etaloonastmiku, mille järgi määratakse katse-
tatavate kütuste oktaanarvu. Kütuste oktaanarv määratakse eri-
listes mootorites, kus on võimalik muuta surveastet. Autobensiini
oktaanarv on tavaliselt 66—74. See tähendab, et selline bensiin
võimaldab mootori silindris ilma detonatsioonita niisama suurt
kompressiooni kui segu 66(74) % -st isooktaanist ja 34(26) % -st nor-
maalheptaanist.

Bensiinimarkide tähistuses on märgitud ka tema oktaanarv.
Näiteks bensiinimark A-72 tähendab, et on tegemist autobensiini-
ga, mille oktaanarv on 72.

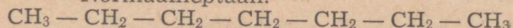
Detonatsioonikindluse suurendamiseks lisatakse bensiinidele
aineid, mis tõstavad nende oktaanarvu. Selliseks aineks on, nagu
varem märgitud, isooktaan. Veelgi enam aga kasutatakse selleks
tetraetüülpliid [$Pb(C_2H_5)_4$]. Tetraetüülpliid sisaldavat bensiini
nimetatakse etüleeritud bensiiniks. Kuna viimane on
väga mürgine, värvitakse etüleeritud bensiin roosakaks või sini-
seks.

Hõõrdumise vähendamiseks tuleb auto- või masinaosi periood-
iliselt õlitada. Selleks kasutatakse peamiselt nafta ja masuudi
(ka põlevkiviõli) fraktsioneerimisel saadavaid õlisid.

* Isooktaan:



** Normaalheptaan:



Õlitamisel tuleb kasutada vastavale auto- või mõne teise masinatüübile ettenähtud õlisorte. Õlidel on erinev viskoossus, kleepuvus, hangumis- ja süttimistemperatuur. Õli kasutamisel on vaja silmas pida ka aastaaega. Suvel muutuvad õlid vedelamaks kui talvel ja nende määrimisomadused muutuvad. Auto talvisel ekspluatatsiooniperioodil kasutatakse mootori karteris vedelamaid õlisid, näiteks autool nr. 6, suvisel perioodil aga autool nr. 10 ja 18. Auto käigukastis, diferentsiaalis ja rooliseadmes kasutatakse poolpakse õlisid: nigrooli ja viskosiini nr. 3, 5, 7 ja 10 (arvud tähistavad õli sitkust $+100^{\circ}\text{C}$ juures).

Detailide õlitamiseks määrdeniplite kaudu kasutatakse määrdeid. Määrded valmistatakse naftast saadud õlide segamisel mitmesuguste taimeõlidega. Selline segu muudetakse paksuks naatriumi- ja kaltsiumisoolade lisamisega.

Autode ja traktorite juures kasutatakse näiteks järgmisi määrdeid: solidool (ka tavott), konstaliin (on solidoolist paksem), grafiitmäär (saadakse solidoolile kolloidgrafiidi lisamisega, viimane täidab hästi õlitatavate detailide pinna ebatasasusi), laagrite erimäärded (näiteks vedrulehtede jne. määrimiseks), tehniline vaseliin (kasutatakse peamiselt võitluses korrosiooni vastu).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mispärast pole naftal konstantset keemispunkti?
2. Millised on tähtsamad produktid, mis saadakse nafta fraktsioneerimisel? Mis on fraktsioneerimine?
3. Kas võib lugeda bensiini, petrooleumi ja masuuti keemilisteks ühenditeks? Vastus motiveerida.
4. Selgitada lühidalt nafta fraktsioneerimise seadme ehitust ja tööd.
5. Mida mõistetakse krakkimise all? Mis tähtsus sellel on?
6. Kirjutada süsivesinike $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ja $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ krakkimisreaktsioonide võrrandid.
7. Millised eelised on katalüütilisel krakkimisel?
8. Mis on inhibeeritud krakkbensiin?
9. Kuidas saadakse sünteetilist vedelkütust?
10. Kuidas iseloomustatakse kütuste detonatsioonikindlust?
11. Millisel viisil suurendatakse bensiini detonatsioonikindlust?
12. Mida kujutavad endast transpordis kasutatavad õlid ja määrded? Tuua näiteid.
13. Koostada reaktsiooni võrrandid naftagaasidest saadavate küllastumata süsivesinike kasutamise kohta orgaanilises sünteesis.
14. Jutustada naftatööstuse arenguperspektiividest lähema 15 aasta jooksul.

§ 4. KIVISÜSI. KOKSIKEEMIA TÖÖSTUS.

Koksikeemiatööstuse toorainetena kasutatakse puitu, turvast, põlevkivi ja kivisütt. Neist suurima tähtsusega on kivisüsi. Kivisüsi on tekkinud miljoneid aastaid tagasi ürgsetest sõnajalgtaimedest suure rõhu ja kõrge temperatuuri tingimustes. Maakoorest lasub kivisüsi kihtidena, mille paksus ulatub mõnest sentimeetrist mitmekümne meetrini. Kivisöe teket võib võrrelda näiteks turba tekkega turbasamblast ja teistest taimedest.

Nõukogude Liit on kivisöevarude poolest maailmas esikohal. Neid varusid hinnatakse 8670 miljardile tonnile, mis moodustab 57% maailma kivisöevarudest. Tähtsamad kivisöe leiukohad asu-

vad Kuzbassis, Donbassis, Karaganda ja Petšora basseinis, Uraalides, Kaukaasias, Kaug-Idas jm.

Kivisüsi sisaldab keskmiselt 60—98% süsinikku. Olenevalt süsinikusisaldusest on kivisüsi erineva värvusega. Süsinikurikkamaks kivisöeks on antratsiit (keskmiselt 94% süsinikku). Pruunsüsi sisaldab umbes 60—70% süsinikku.

Kivisöe tootmise kasvu Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang miljonites tonnides).

Tabel 16.

Kivisöe tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.	1970. a.	1980. a.
29,2	165,9	496,1	531,7	612	690 (plaan)	1180 (plaan)

1. Kivisöe koksistamine.

Kivisütt kasutatakse nii energeetilise kütusena soojuselektrijaamades kui ka toorainena keemiatööstuses.

Kivisöe termilist töötlemist aitab selgitada järgmine katse.

Katse 1. Paneme katseklaasi hästi peenestatud kivisütt (umbes $\frac{1}{4}$ katseklaasi mahust). Soojendame katseklaasi sisu algul ettevaatlikult, hiljem aga tugevamini ja süütame eralduva gaasi. Pärast katse lõppu valame ka katseklaasi korgi juurde kogunud reaktsioonisaadused vastuvõtjasse. Tutvume reaktsioonisaadustega.

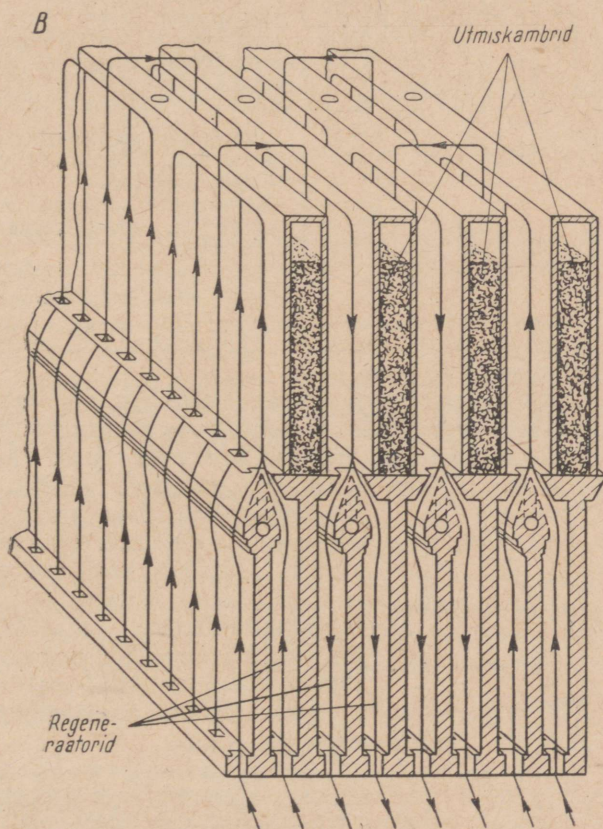
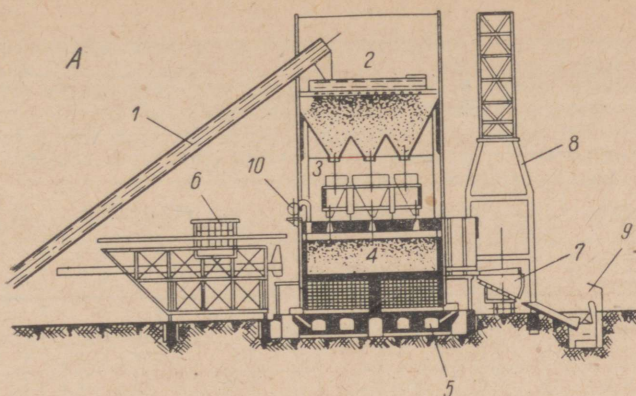
Antud katsel laguneb kivisüsi kuumutamisel, kusjuures saadusteks on: gaas, kivisöetõrv ja tahke jääk — koks.

Kivisöe termilist töötlemist viiakse läbi ilma õhu juurdepääsuta erinevatel temperatuuritingimustel. 500—600°C juures kulgevat protsessi nimetatakse poolkoksistamiseks, 1000—1100°C juures aga koksistamiseks.

Kivisöe koksistamine toimub erilistes ahjudes. Koksiahi on kambrikujuline seade, mis on valmistatud tulekindlatest tellistest (kambri kõrgus — 4 m, pikkus — 14 m ja laius — 0,4 m). Seade mahutab umbes 15 tonni sütt. Koksiahju skeem on toodud joonisel 44. Kivisütt kuumutatakse koksiahjus umbes 1000°C piirides. Koksistamisprotsess kestab tavaliselt 14 tundi. Saadusteks on koks ja toorgaas.

Toorgaasi jahutamisel eraldub tõrv. Selle pinnale koguneb veeauru kondenseerumise tagajärjel veekiht. Vesi lahustab toorgaasis olevaid aineid. Ta sisaldab ammoniumhüdrosiidi, ammoniumisoolasid (ammooniumkarbonaat, ammoniumsulfiid) ja teisi aineid. Kuigi toorgaasist on tõrv ja veeaur eraldatud, sisaldab see gaas veel palju ammoniaaki ja kergesti lenduvaid aroomaatseid ühendeid, peamiselt benseeni.

Ammoniaagi eraldamiseks juhitakse gaas läbi väävelhappe. Ammoniaagi



Joonis 44. Koksiahi.

A. Üldskeem: 1 — söe etteandja, 2 — söepunker, 3 — söevagun, 4 — utmiskamber, 5 — soojusregeneraator, 6 — koksieemaldaja, 7 — koksivagun, 8 — kustutus-torn, 9 — koksi vastuvõtmise platvorm, 10 — gaasi äravoolutoru. B. Koksiahju läbilõige.

ja väävelhappe vastastikusel reageerimisel moodustub ammooniumsulfaat, mida kasutatakse väetisena.

Aromaatsete ühendite (benseen, toluen jt.) eraldamiseks töödeldakse jahutunud toorgaasi solaarõliga. Viimane lahustab gaasis olevaid aromaatsaid ühendeid. Niiviisi puhastatud koksigaasi koostist kujutab skeem joonisel 45. Solaarõli kuumutamisel aromaatsed ühendid eralduvad, solaarõli kasutatakse aga uuesti koksigaasi puhastamisel.

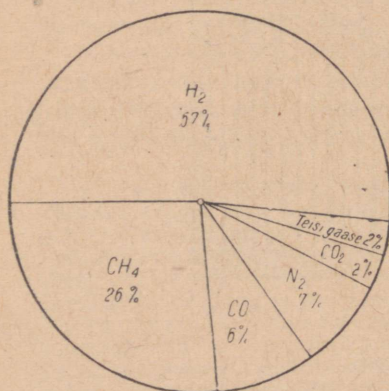
Tabel 17.

Kivisöe termiline töötlemine.

Protsessi nimetus	Protsessi temperatuur °C	Tooraine	Saadused	Saaduste kasutamine
Poolkok-sistamine	500—600	kivisüsi	poolkoks gaas tõrv	kütusena; kütusena; lähteainena vedelkütuste ja mitmesuguste orgaaniliste ainete saamiseks.
Koksistamine	1000—1100	kivisüsi	koks gaas tõrv	taandajana metallurgiatööstuses; kütusena; lähteainena vesiniku ja etüleeni saamiseks; lähteainena benseeni, tolueni, fenoolide jt. aromaatsete ühendite saamiseks.

Koksistamise põhisaadusteks on: 1) koksigaas, 2) ammoniaagivesi, 3) kivisöetõrv ja 4) koks.

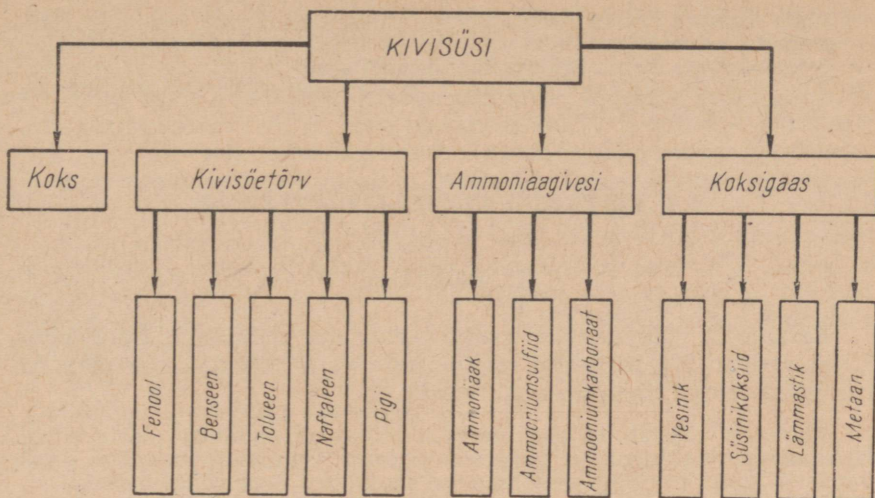
Koksigaas on mitme gaasi segu. Koksigaas jahutatakse ja puhastatakse temas leiduvatest vedelatest ja tahketest lisanditest. Seejuures saadakse näiteks järgmise koostisega gaas (joonis 45).



Joonis 45. Koksigaasi keskmine koostis.

Nagu jooniselt selgub, kuulub koksigaasi koostisse palju põlevaid komponente (vesinik, metaan, süsinikoksiid), seepärast kasutatakse teda nii energeetilise kütusena tööstuses (klaasisulatamisel, martäänahjudes jm.) kui ka majapidamisgaasina. Koksigaasi koostisse kuuluvat vesinikku võib kasutada ka ammoniaagi sünteesiks.

Ammoniaagivees on lahustunud ammooniumkarbonaat, ammooniumkloriid, ammooniumsulfiid ja ammoniaak. Ammoniaagivett kasutatakse ammoniaagi ja ammooniumisoolade saamiseks. Viimased on suure tähtsusega väetised.



Joonis 46. Kivisöe koksistamise saadused.

Kivisöetõrv on must viskoosne vedelik, mis sisaldab benseeni ja teisi aromaatsaid ühendeid. Kivisöetõrva töötlemisel saadakse rida väärtuslikke aineid.

Kivisöetõrva destilleerimisel saadakse järgmised fraktsioonid:

1) kergeõli, mis keeb temperatuuril kuni 150°C ; ta sisaldab benseeni (C_6H_6), toluueeni ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) ja ksüleenit [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$];

2) keskõli, mis keeb temperatuuril $150\text{--}230^{\circ}\text{C}$; temast saadakse fenooli ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), kresooli ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$) ja naftaleeni (C_{10}H_8);

3) raskeõli (kreosootõli), keeb $230\text{--}270^{\circ}\text{C}$ piires ning teda kasutatakse puidu immutamiseks;

4) antratsseenõli, mis keeb $270\text{--}360^{\circ}\text{C}$ piires.

Kivisöetõrva destillatsiooni jääk on pigi, mida kasutatakse lakide valmistamiseks, puidu ja papi immutamiseks jne.

Koks on mustjashall aine. Põleb peaaegu leegita. Kõrge kütteväärtuse tõttu kasutatakse teda metallurgiatööstuses.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Näidata kaardil tähtsamad kivisöe leiukohad Nõukogude Liidus.
2. Kirjeldada mõnda kaevandatava söe liiki.
3. Mida mõistetakse kütuse kütteväärtuse all ja millest see sõltub?
4. Millistel tingimustel toimub kivisöe koksistamine?
5. Mis on kivisöe koksistamise põhisaadusteks?
6. Mida nimetatakse koksigaasiks, milline on ta koostis ja milleks teda kasutatakse?
7. Milline on ammoniaagivee koostis ja milleks teda kasutatakse?

8. Mida kujutab endast kivisöetõrv ja millised on temast saadavad tähtsamad produktid?
9. Iseloomustada koksi. Milleks teda kasutatakse?
10. Kui palju kaalub 1 m³ koksigaasi, mis koosneb 26% CH₄, 6% CO, 8% N₂, 3% CO₂ ja 57% H₂?

§ 5. PÕLEVKIVI JA SELLE TÖÖTLEMINE.

1. Põlevkivi.

Eesti NSV tähtsamaks loodusvaraks on põlevkivi. Põlevkivihid asuvad Kirde-Eestis maapinnale väga lähedal, mistõttu ka esimesed teated neist on väga vanad.

Rahvasuu pajatab, et keegi Järve küla talunik ehitanud endale sauna, kasutades ahju ehitamiseks sama küla paemurrust võetud pruunikat paasi. Sauna kütmisel aga ahjukivid süttinud ning kogu saun põlenud maha.

Räägitakse ka, et põlevkivi avastatud hoopis karjaste poolt, kes teinud põllult kogutud pruunidest kividest tuleaseme, mis hiljem koos hagudega ära põlenud. Omadusest põleda tuleneb ka ta nimetus — põlevkivi.

Kohalike elanike tähelepanekud kandusid pikkamööda ka kirjandusse ning möödunud sajandil hakati põlevkivi teaduslikult uurima.

Põlevkivilademed paiknevad meie vabariigi territooriumil Soome lahest Peipsi järveni ja Rakvere lähistelt kuni Narvani ning idasuunas veelgi kaugemale, Leningradi oblastisse. Põlevkivibasseini potentsiaalseid varusid hinnatakse enam kui 10 miljardile tonnile. Põlevkivi leidub rikkalikult ka Nõukogude Liidu teistes osades, nagu Leningradi oblastis, Volga ääres, Kesk-Aasia vabariikides, Karpaatides jm. Välisriikidest on põlevkivileiukohti Ameerika Ühendriikidel, Kanadal, Brasiilial, Hispaanial, Inglismaal, Itaalia, Prantsusmaal, Rootsil, Hiina RV-l jt.

Põlevkivi kaevandamine meie vabariigis algas Esimese maailmasõja ajal, kui lakkas Petrogradi varustamine Poolast ja Inglismaalt sisseveetava kivisöega. Kütusekriisi tõttu alustati 1916. aastal Jõhvi ja Kohtla raudteejaamade vahelisel maa-alal geoloogilisi uurimistöid. Juba samal aastal rajati ka kaevandus ning saadeti esimene rongitais põlevkivi Petrogradi, kus teda hakati kasutama kütusena elektrijaamas ning gaasivabrikus gaasi tootmiseks. Saksa okupatsiooni ajal 1918. a. katkes põlevkivi tööstuslik kasutamine. Pärast Esimese maailmasõja lõppu hakati taas arendama põlevkivitööstust ja 1921. a. ehitati Kohtla-Järvele põlevkivi utmise seade. Kodanlik valitsus võimaldas välisfirmadel soodsatel tingimustel rajada põlevkivikaevandusi ja töötlemistehaseid. Nii loodi Saksa, Rootsi, Taani ja Inglise kapitaliga põlevkivitööstuse ettevõtted. Põlevkivitööstuse loomise eesmärgiks oli toota vedelkütuseid: põlevkiviõli ja bensiini. Seega oli tolleaegne põlev-

kivitööstus põhiliselt kütuse vääristamise tööstus, kus madalakvaliteediline tahke kütus muundati kvaliteetsemaks vedelkütuseks.

Põlevkivikaevanduses toimusid kõik tööd, alates põlevkivi lahtimurdmisest kuni selle laadimiseni transpordivahenditele, inimjõul. Kaevurite poolt põlevkiviga täidetud vagonettidest koosnevaid ronge vedasid hobused. Alles kodanluse võimu lõpuaastail hakati suuremaid kaevandusi mehhaniseerima.

Suure Isamaasõja ajal hävitasid fašistid praktiliselt kogu põlevkivitööstuse. 1944. a. hakati põlevkivitööstust taastama ja 1946. a. saavutati juba sõjaeelne tase. Nõukogude võimu ajal on kaevandused täielikult mehhaniseeritud ja elektrifitseeritud. Ohutustehnilised abinõud kindlustavad töötajate tervise kaitse.

Eesti põlevkivi tootmist iseloomustavad järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides).

Tabel 18.

Põlevkivi tootmine kodanlikus Eestis ja Eesti NSV-s.

1925. a.	1940. a.	1946. a.	1957. a.	1960. a.	1962. a.	1963. a.	1965. a.
288	1891	1917	8300	9091	11300	12900	15000

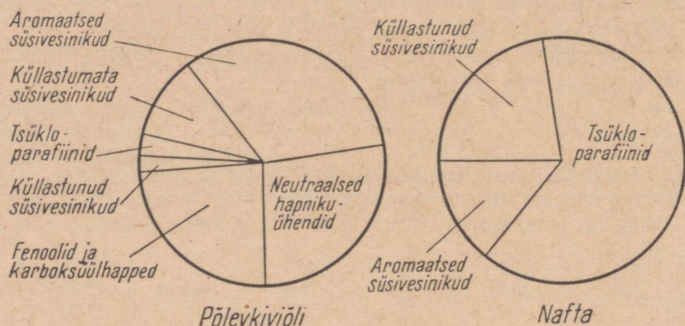
Põlevkivi tootmises on Eesti NSV nii absoluutse toodangu poolest kui ka toodangu hulgalt iga elaniku kohta Nõukogude Liidus esikohal. Põlevkivi kasutatakse nii energeetilisteks vajadusteks kui ka keemiatööstuse toorainena. Käesoleval ajal läheb ligi 50% toodetavast põlevkivist keemilisele ümbertöötamisele, üle poole põlevkivitoodangust kasutatakse aga kütusena peamiselt elektrienergia saamiseks. Lähemas tulevikus suureneb põlevkivitööstuse keemiatoodangu osatähtsus veelgi. Suuri teeneid põlevkivi keemilise uurimise ja kasutusalaade selgitamisel on vabariigi teadlastel, eeskätt professoritel P. Kogermanil, H. Raudsepal ja A. Aarnal.

Eesti põlevkivi kuulub vanimate kütuste valdkonda, ta on kiviöst miljoneid aastaid vanem. Põlevkivi on settekivim. Ta on tekkinud siluri ajastul (enam kui 400 miljonit aastat tagasi), mil meie vabariigi territoorium oli kaetud merega. Kuna sel ajal valitses soe kliima, arenes meres intensiivne elutegevus. Põlevkivi tekkimisest võtsid osa veekogus elunevad loomad ja taimed. Mere põhja settis hulgaliselt mereloomakeste ning -taimede jäänuseid koos kaltsiumkarbonaadi, savi ja liivaga. Seejuures muutusid organismide jäänused tunduvalt ning moodustasid põlevkivikihi.

Põlevkivikihid paiknevad vaheldumisi lubjakivikihtidega. See vaheldumine on tingitud kunagistest kliimamuutustest. Kuiva kliimaga perioodil sadenes vee aurumise tõttu rohkem kaltsiumkar-

bonaati (mis moodustas lubjakivikihi), niiske kliimaga perioodil aga orgaanilise aine poolest rikkaid setteid, millest hiljem moodustusid põlevkivikihid.

Põlevkivi sisaldab 35—40% orgaanilist ainet — kerogeeni ja 60—65% mineraalainet. Nimetus «kerogeen» tuleneb kreeka keelest ja tähendab «tulesünnitaja». Keemilise töötlemise ja energeetilise kasutamise seisukohalt on põlevkivi kerogeenisisaldus olulise tähtsusega. Mida rohkem sisaldab põlevkivi kerogeeni, seda kvaliteetsem ta on. Kerogeen sisaldab keskmiselt 77% süsinikku, 8,5% vesinikku ja 11% hapnikku.



Joonis 47. Põlevkiviõli ja nafta keemiline koostis.

2. Põlevkivi utmine.

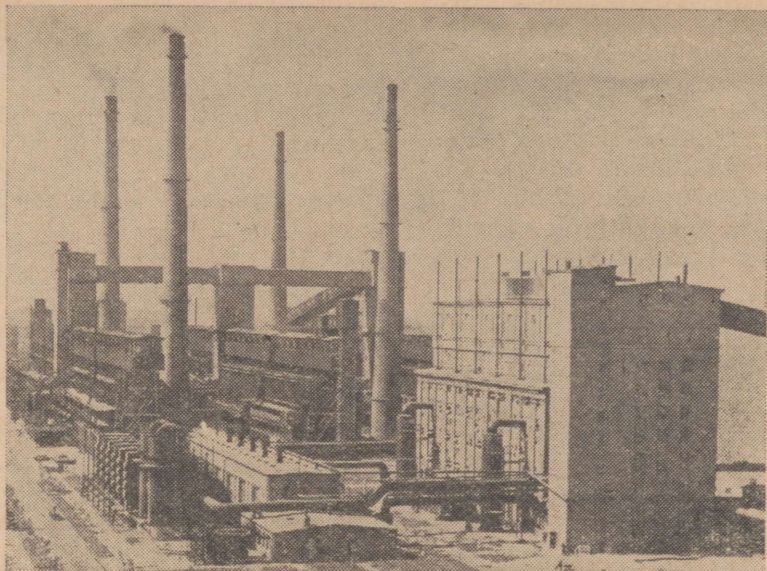
Põlevkivi keemiliseks töötlemiseks kuumutatakse teda kõrgel temperatuuril ilma õhu juurdepääsuta. Seejuures põlevkivi orgaaniline osa — kerogeen — laguneb. Niisugust protsessi nimetatakse utmiseks.

Utmist võib teostada mitmel viisil. Ühel juhul juhitakse põlevkivist läbi kuuma gaasi. Selliselt töötavad uttegeneraatorid ja tunnelahjud. Teisel juhul köetakse väljastpoolt pikka lõõritaolist kambrit, milles asub põlevkivi. Nii toimub põlevkivi utmine kamberahjudes. Käesoleval ajal on aga juurutamisel uus meetod — utmine tahke soojuskandjaga. Sel meetodil kasutatakse utmiseks vajaliku soojuse saamiseks kuuma põlevkivituhka.

Utmise saadusteks on põlevkiviõli, -gaas ja koks.

3. Põlevkiviõli.

Põlevkivi termilisel töötlemisel saadakse rohkem õli ja gaasi kui ükskõik millise teise tahke kütuse puhul, pealegi sisaldab põlevkiviõli selliseid ühendite rühmi nagu fenoolid ja küllastumata süsivesinikud, mida naftas



Joonis 48. Maailma esimene põlevkivigaasi tehas Kohtla-Järvel.

ei leidu. Nimetatud ainete rühmad kujutavad aga endast moodsa keemiatööstuse baasi ja nende saamiseks naftaproduktidest või looduslikust gaasist on vaja viimaseid allutada reale lisaoperatsioonidele, mis tõstavad saaduste omahinda.

Põlevkivi utmisel saadakse tooröli, mis sisaldab üksteisest erikaalu ja keemispriiride poolest erinevaid ölisid. Neid nimetatakse raske-, kesk- ja kergeõliks.

Raskeõli kasutatakse kütteõlina. Sellest toodetakse ka bituumenit, mida kasutatakse teekatte ja katusepapi valmistamisel.

Kesk- ja kergeõli on tooraineks mootorikütuste — bensiini ja diisliõli saamisel.

Põlevkiviõli sisaldab umbes 20% fenoole. Sellel põhineb tema kasutamine immutusõlina. Immutatud puit säilib niiskes mullas kuni 30 aastat — 6—7 korda kauem kui immutamata. Fenoolide olemasolu tõttu saab põlevkiviõlist valmistada värnitsa aseainet — kukersooli, samuti viljapuukarboliineumi ja umbrohutõrjevahendit — nitrafeeni. Põlevkivifenoolide baasil saab valmistada sünteetilisi parkaineid (mida kasutatakse edukalt nahaparkimisel), plastmasse, liime jm. tooteid. Prof. A. Aarna juhendamisel töötati välja liimvaik DFK, mida kasutatakse veekindla puiduliimina parketi ja linoleumi kinnitamisel betoonile või puitalusele.

Põlevkiviõlide töötlemisel väävelhappega saadakse sünteetilisi pesemisvahendeid, mis omadustelt ületavad tavalisi seepe. Sünteetilised pesemisvahendid võimaldavad pesemiseks kasutada ka karēdat vett — isegi merevett. Põlevkiviõli koksistamisel saadakse aga kõrge kvaliteediline elektroodkoks, mida kasutatakse värviliste metallide ja eriteraste tootmisel. Õli saagis on suurem, kui põlevkivi utmine toimub 500° C juures. Sellest kõrgemal temperatuuril saadakse õli vähem.

4. Põlevkivigaas.

Mida kõrgemal temperatuuril toimub põlevkivi utmine, seda enam tekib gaasi. Temperatuuril 800—1000° C gaasistub umbes üks kolmandik põlevkivi orgaanilisest osast. Sellistele tingimustele vastab näiteks põlevkivi utmine kamberahjudes. Kamberahjudest saadud gaas ongi lähteaineks majapidamisgaasi tootmisel. Enne tarbijaile saatmist kõrvaldatakse toorgaasist kahjulikud lisandid, nagu väävelvesinik jt., eraldatakse õli- ja bensiiniaurud ning niiskus. Eraldatavad õli- ja bensiiniaurud sisaldavad palju benseeni, tolueeni jt. aromaatsaid ühendeid, mis on heaks lähteaineks värvainete ja ravimite valmistamisel.

Põlevkivigaasi puhastamisel eraldatud väävliühenditest saab toota kolloidväävlit, mida kasutatakse taimehaiguste vastu võitlemisel.

Põlevkivigaasist eraldatud tõrva kasutatakse puidu immutamiseks ja katusetõrva valmistamiseks.

5. Põlevkivituhk ja -koks.

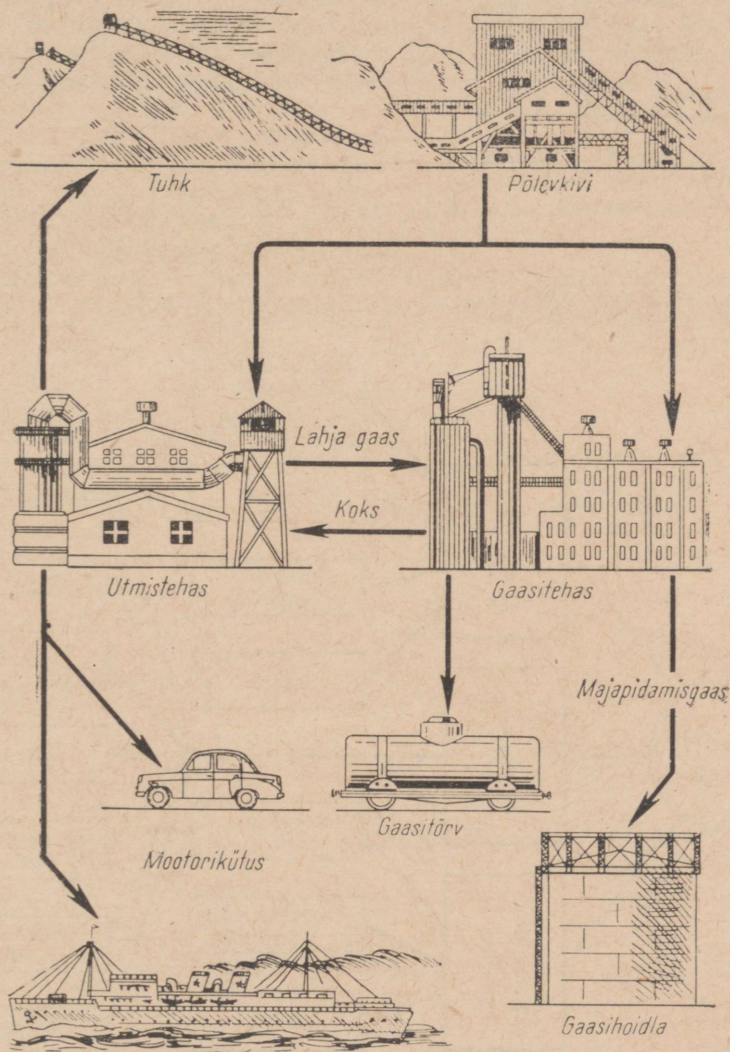
Põlevkivi utmise jäägiks on põlevkivituhk ja -koks. Põlevkivituhk on tuntud hea vahendina happeliste muldade lupjamisel. Kui põlevkivi põletamise temperatuuri tõsta ja lisada veidi lubjakivi, saadakse põlevkivituhast täisväärtuslik portlandtsement.

Põlevkivikoksi põletamisel kuni mineraalosa vedeldumiseni ja saadud massi läbijuhtimisel peentest avadest saadakse peened kiud — mineraalvatt. Mineraalvatt on kerge ja hästi soojapidav ehitusmaterjal.

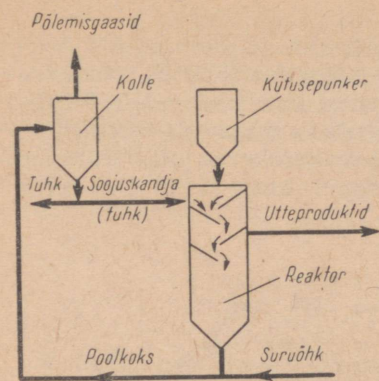
6. Põlevkivi kompleksne kasutamine.

Eespool veendusime, et põlevkivi on mitmekülgsete omadustega loodusvara — ta on heaks tooraineks paljudele igapäevases elus kasutatavatele ainetele.

Käesoleval ajal toimub põlevkivi termiline töötlemine üldjoontes järgmiselt. Põlevkivi utmisel generaatorites (500°C) saadakse põlevkiviõli ja gaas (utmistehases). Saadud gaas on madala kütteväärtusega ja teda pole otstarbekas kasutada majapidamisgaasina. Niisugust gaasi kasutatakse gaasitehases kamberahjude kütteks, kus gaasi põletamisel tekkiva kõrge temperatuuri (1000°C) juures



Joonis 49. Põlevkivi kompleksne kasutamine.

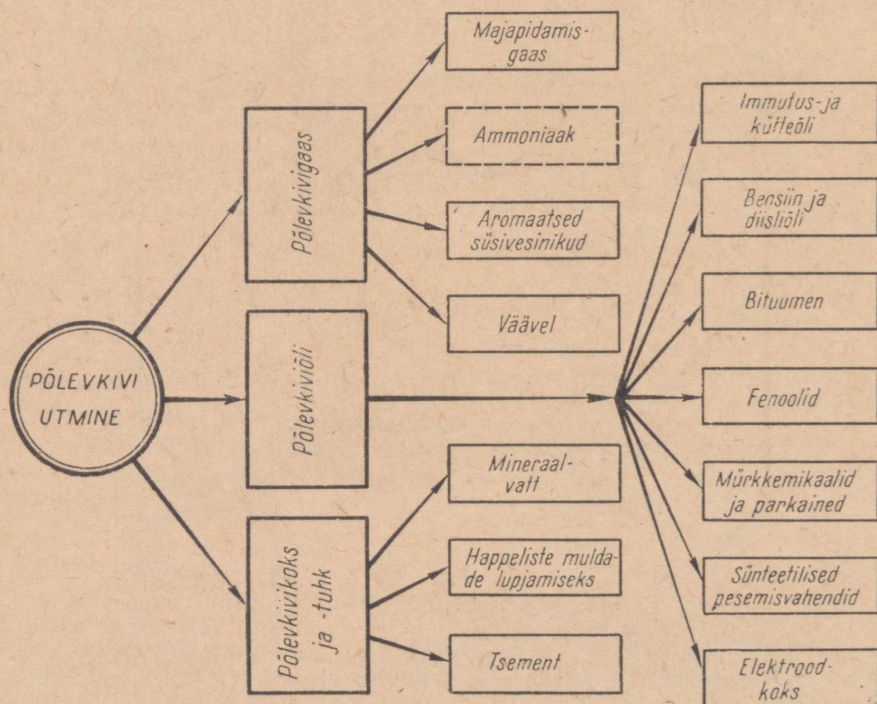


Joonis 50. Põlvkivi termineline töötlemine tahke soojuskandjaga.

põlvkivi laguneb. Seejuures saadakse suure kütteväärtusega toor-gaas, mida peale puhastamist kasutatakse majapidamisgaasina. Selle näite põhjal selgub, et utmistehase väheväärtusliku gaasi kasutamine gaasitehases küttegaasina muudab põlvkivi ärakasutamise terviklikumaks.

Teadlased on põhjalikult uurinud põlvkivi kasutusvõimalusi ning nüüd on juurutamisel meetod — utmine tahke soojuskandjaga, mille alusel saab põlvkivi kasutada täielikumalt. Sel puhul segatakse põlvkivi kuuma põlvkivituhaga. Kuum tuhk annab soojuse põlvkivile ja nii toimubki utmine. Utmisproduktid eralduvad seadme ülaosast. Soojuse ära andnud tuhk ja koksiks muutunud põlvkivi juhatakse kütte-

muubki utmine. Utmisproduktid eralduvad seadme ülaosast. Soojuse ära andnud tuhk ja koksiks muutunud põlvkivi juhatakse kütte-



Joonis 51. Põlvkivisaadused.

koldesse, kus koksi orgaaniline osa ära põletatakse. Koksi põlemisel eralduva soojuse arvel moodustuv kuum tuhk suunatakse taas reaktoris. Utmisel tahke soojuskandjaga saab ära kasutada peen-põlevkivi, mida senini kasutati kütusena ainult jõujaamades. Utmisprotsess toimub väga kiiresti ning seade on võrdlemisi lihtsa ehitusega. Saadavas õlis on rohkem fenoole ja aromaateid süsi-vesinikke ning põlevkivituhka saab kasutada tsemendi tootmiseks. Utmisgaas aga on heaks lähteaineks sünteetilise ammoniaagi ja küllastumata ühendite saamisel. Sünteetilise ammoniaagi baasil saab toota lämmastikväetisi (karbamiidi), küllastumata ühendite (etüleeni, propüleeni) alusel aga kelmelisi ja kiudmaterjale.

Põlevkivist toodetavaid aineid iseloomustab joonis 51.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada põlevkivi leidumisest Eesti NSV-s ja teistes liiduvabariikides. Näidata kaardil tähtsamad põlevkivi leiukohad.
2. Jutustada põlevkivi tekkimisest Eesti aladel.
3. Võrrelda nafta ja põlevkivi keemilist koostist.
4. Mida mõistetakse põlevkivi a) utmise, b) gaasistamise all? Millist utmisprotsessi nimetatakse gaasistamiseks ja millistel tingimustel see toimub?
5. Kuidas toimub põlevkivi utmine Eesti NSV põlevkivi töötlemise ettevõtetes?
6. Koostada skeem põlevkivi utmissaaduste kohta.
7. Milleks kasutatakse põlevkivi töötlemise saadusi?
8. Mida mõistetakse põlevkivi kompleksse kasutamise all?
9. Jutustada põlevkivi tootmise ja töötlemise perspektiividest meie vabariigis.
10. Nimetada majapidamisgaasi koostisse kuuluvaid põlevaid gaase.

VI PEATÜKK.

ALKOHOLID JA FENOOLID.

Eespool me tutvusime orgaaniliste ühenditega, mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust. Tuntakse aga ka selliseid orgaanilisi aineid, mille molekulide koostises on peale süsiniku ja vesiniku veel element hapnik. Niisuguste ühendite hulka kuuluvad alkoholid ja fenoolid.

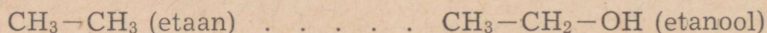
§ 1. ETANOOL EHK ETÜÜLALKOHOL.

1. Etanooli molekuli ehitus.

Keemiline analüüs näitab, et etanooli molekulis on kaks süsiniku ja kuus vesiniku aatomit ning üks hapniku aatom. Seega võiksime etanooli molekuli valemit kirjutada järgmiselt — C_2H_6O . Toodud valem ei peegelda aga aatomite asetust molekulis. Etanooli valemi tuletamiseks kasutame ühte etanooli laboratoorset saamisviisi. Selleks on kloroetaani reageerimine hõbehüdrosiidiga:



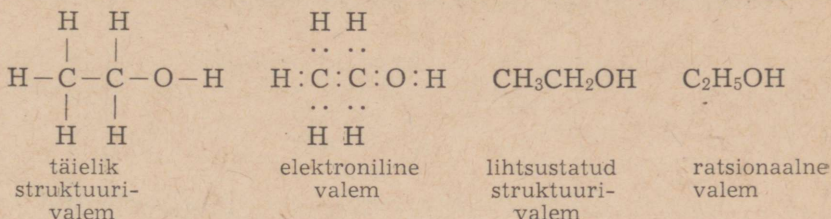
Võrdleme saadud alkoholi valemit küllastunud süsivesiniku valemiga, milles on niisama palju süsiniku aatomeid.



Siit järeldame, et etanooli võib vaadelda kui etaani derivaati, milles üks vesiniku aatom on asendunud hüdroksüülrühmaga ($-OH$)*. Etanooli koostisse

* Orgaanilistes ühendites OH -rühm ei esine negatiivse ioonina ning kannab nimetust hüdroksüülrühm.

kuuluva radikaali ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$) nimetuse etüül- järgi nimetatakse teda ka etüülalkoholiks. Etanooli molekuli ehitust saame avaldada järgmiste valemitega:



2. Etanooli füüsikalised omadused.

Etanool on värvusetu, omapärase lõhnaga vedelik. Ta erikaal on 0,8 ja keemispunkt 78°C . Etanool seguneb veega igas vahekorras. 96%-list etanooli lahust tuntakse piirituse nime all. Piiritus sisaldab 96% etanooli ja 4% vett. 100%-list etanooli nimetatakse absoluutseks alkoholiks.

Katse 1. Paneme kuiva katseklaasi umbes 1 g veevaba vasksulfaati ja lisame 3 ml etanooli. Loksutamisel ja nõrgal soojendamisel muutub valge pulber etanoolis sisalduva vee toimel siniseks, piiritus muutub aga veevabaks.

Etanool on hea lahusti. Temas lahustuvad paljud orgaanilised, samuti ka mõned anorgaanilised ained, näiteks jood.

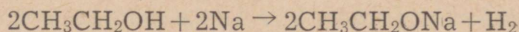
3. Etanooli keemilised omadused.

Etanool on neutraalne aine. Ta ei muuda indikaatorite — lakmuse või fenoolftaleiini värvust.

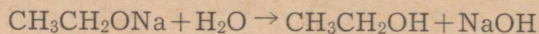
Etanooli keemilised omadused sõltuvad ta hüdroksüülrühmast.

Katse 2. Valame katses 1 saadud veevaba etanooli ettevaatlikult kuiva katseklaasi ja asetame sellesse hernesuuruse tükikese naatriumi (naatriumi värskeltlõigatud tükike tuleb eelnevalt filterpaberiga kuivatada). Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kogume eralduva gaasi teise katseklaasi (joonis 52). Eralduv gaas on vesinik. Kui kogu naatrium on reageerinud, viime tilga saadud lahust klaasplaadile ja aurustame alkoholi. Aurustusjäák on naatriumetülaat.

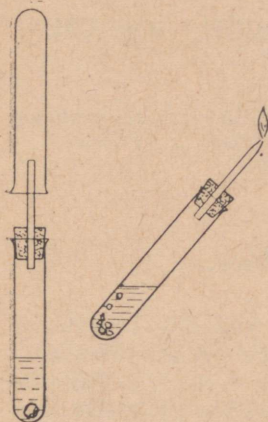
Etanooli molekuli vesiniku aatomitest asendub naatriumiga ainult hüdroksüülrühma vesinik:



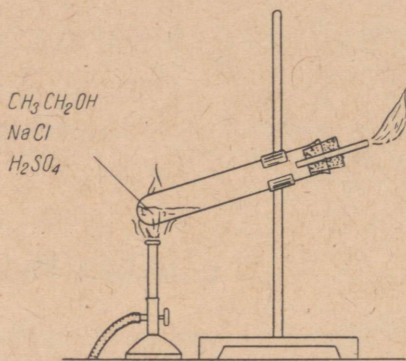
Naatriumetülaat on ebapüsiv aine, mis vee toimel laguneb:



Fenoolftaleiini abil tõestame leelise tekkimist.



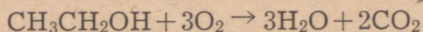
Joonis 52. Naatriumetülaadi saamine.



Joonis 53. Kloroetaani saamine ja põletamine.

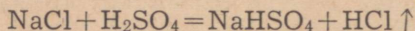
Etanool põleb.

Katse 3. Võtame portselankaussi paar milliliitrit etanooli ja süütame selle. Etanool põleb sinaka leegiga:

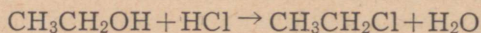


Katse 4. Võtame katseklaasi 1—2 g naatriumkloriidi, lisame 2—3 ml etanooli ja umbes 10 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kinnitame katseklaasi statiivi külge kaldu (joonis 53). Soojendame. Süütame eralduva kloroetaani. Võrdleme kloroetaani leeki etanooli leegiga.

Väävelhappe toimel naatriumkloriidisse moodustub kloorvesinik:



mis reageerimisel etanooliga annab kloroetaani:

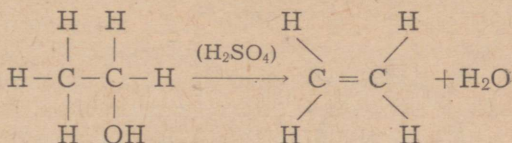


Toodud reaktsioonil asendub hüdroksüülrühm halogeeniga.

Etanooli soojendamisel koos kontsentreeritud väävelhappega toimub alkoholi dehüdratiseerumine, s. t. vee eraldu-

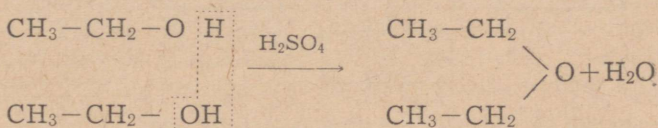
mine. Dehüdratiseerumine võib kulgeda mitmeti, olenevalt temperatuurist.

1. Kuumutamisel 170°C juures eraldub alkoholi molekulist üks vee molekul:



Seejuures moodustub küllastumata süsivesinik — etüleen.

2. Kuumutamisel temperatuuril alla 140°C eraldub iga kahe alkoholi molekuli kohta üks molekul vett. Ühest alkoholi molekulist eraldub hüdroksüülrühm, teisest alkoholi molekulist aga hüdroksüülrühma vesinik:



Dehüdratiseerumise tulemusena antud tingimustes moodustub dietüüleeter, mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt eetriks.

Katse 5. Võtame katseklaasi 0,5 ml etanooli ja lisame umbes 15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segame lahust ettevaatlikult ja soojendame keemiseni. Siis eemaldame katseklaasi põleti leegist ja lisame sinna ettevaatlikult umbes 10 tilka etanooli. Nuusutame eralduva eetri lõhna. Süütame eetriaurud põleva pirru abil.

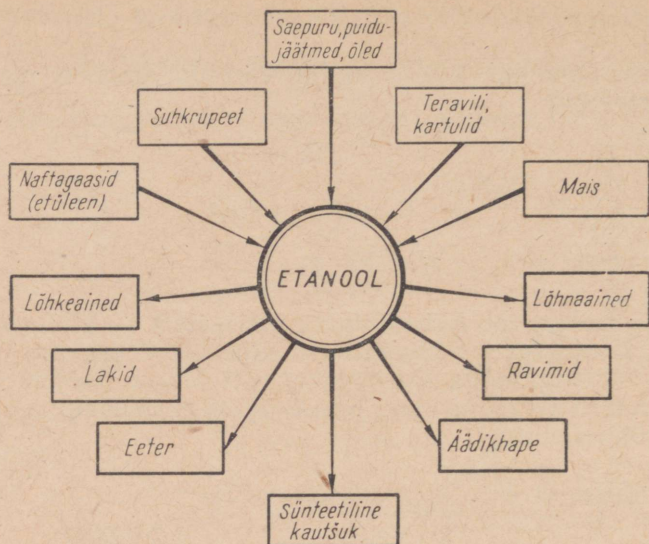
Eetrid on orgaanilised ühendid, mis koosnevad kahest teineteisega hapniku aatomi kaudu seotud süsivesiniku radikaalist.

Dietüüleeter ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ on kergesti lenduv, värvusetu ja iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb juba temperatuuril $34,6^{\circ}\text{C}$. Eetriauru segu õhuga on plahvatusohtlik, süttides kergesti isegi sädemest (!). Seepärast peab eetrit lahtisest leegist alati eemal hoidma.

Eeter on etanoolist tunduvalt mürgisem. Eetriaurude sissehingamine tekitab sügavat narkoosi. Eeter leiab kasutamist arstiteaduses narkoosi tekitamiseks ning desinfitseerijana ja laboratoorses praktikas hea lahustina.

4. Etanooli kasutamine.

Etanooli kasutatakse lahustina lakitööstuses (polituurid, piirituslakid), parfümeeri- ja lõhnatööstuses (odekolonn, lõhnaõlid) ja ravimite (eeter, jodoform, mitmesugused tinktuurid) valmistamisel. Samuti



Joonis 54. Etanooli saamine ja kasutamine.

kasutatakse teda äädikhappe, värvainete, suitsuta püssirohu jm. tootmisel. Etanool külmub võrdlemisi madalal temperatuuril (-112°C), seetõttu täidetakse temaga nn. piiritustermomeetreid, millega mõõdetakse madalaid temperatuure. Etanooli antiseptilistel omadustel põhineb tema kasutamine anatoomiliste preparaatide konserveerimiseks. Suures koguses vajatakse teda butadieeni (C_4H_6) tootmisel, mis on lähteaineks sünteetilisele kautšukile. Etanooli kõrge kütteväärtuse ja detonatsioonikindluse tõttu kasutatakse teda kütusena sisepõlemismootorites.

Etanool kuulub ka alkohoolsete jookide koostisse. Alkohoolsed joogid mõjuvad kahjustavalt närvisüsteemile, vähendades inimese töövõimet ja mälu. Alkoholi oksüdeerumisel organismis tekivad mitmesugused kahjulikud ühendid (näiteks atseetaldehüüd), mis põhjustavad peavalu, käte värisemist ja üldist organismi mürgitust.

Tehniliseks otstarbeks kasutatav denaturaat on tehniline piiritus, mis sisaldab peale etanooli veel metanooli (puupiiritust) ja teisi väga mürgiseid aineid ning on äratundmiseks värvistatud lillakaks.

Etanooli kasutamisest annab ülevaate joonis 54.

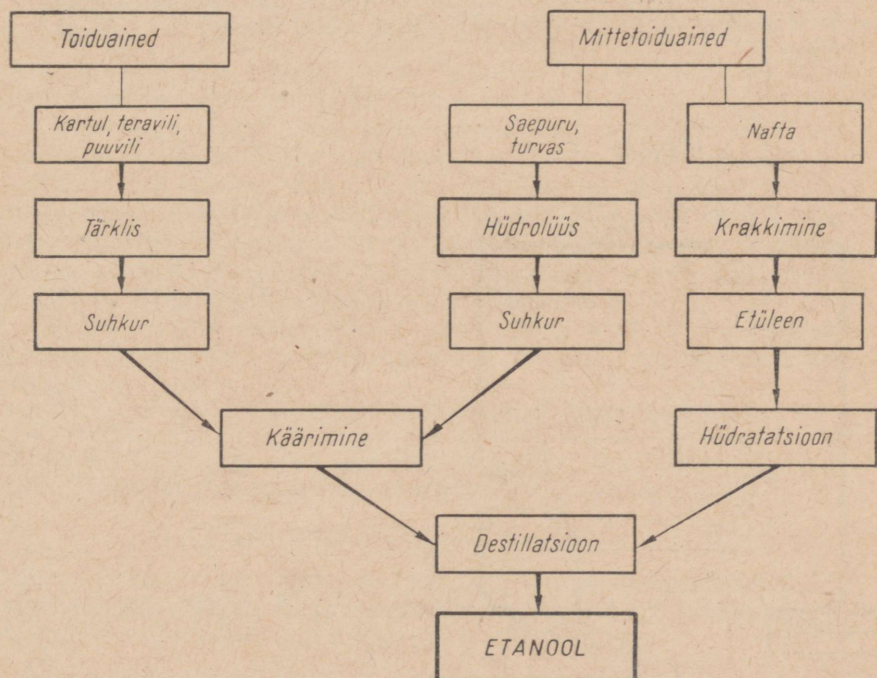
5. Etanooli tootmine.

Juba kauges minevikus selgitati, et viinamarjamahlas sisalduvad suhkrud võivad muutuda käärimisel aineks, mis joobnustab. See aine eraldati puhtal kujul XI sajandil ja sai nimeks piiritus (ladinakeelse sõna *spiritus vini* järgi, mis tähendab tõlkes *viina vaim*). Oma lenduvuse ja kerge süttivuse tõttu nimetati teda veel alkoholiks (araabiakeelse sõna järgi, mis tähendab lenduvust).

Tööstuslikus ulatuses toodetakse etanooli käesoleval ajal väga suurtes kogustes, ta aastatoodang ulatub miljonitesse tonnidesse. Toorainena kasutatakse kas toiduaineid (teravili, kartul) või siis toiduks mittekasutatavaid aineid (puidujäätmed, nafta jne.). Etanooli tootmisest annab ülevaate skeem joonisel 55.

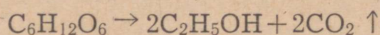
Etanooli tekkimine käärimisel.

Üheks etanooli tööstuslikuks tooraineks on tärglist sisaldavad ained (kartul või teraviljad). Biokatalüsaatori — ferment diastaasi toimetel muudetakse tärglis suhkruks. Diastaasi leidub linnastes. Nii saadud suhkrul lastakse pärmi toimetel käärida alkoholo-



Joonis 55. Etanooli saamine.

liks. Käärimise põhjustajaks on pärmiseente fermendid, mis toimivad nagu katalüsaatorid. Käärimise protsess on väga keerukas. Lihtsustatud kujul on reaktsiooni võrrand järgmine:



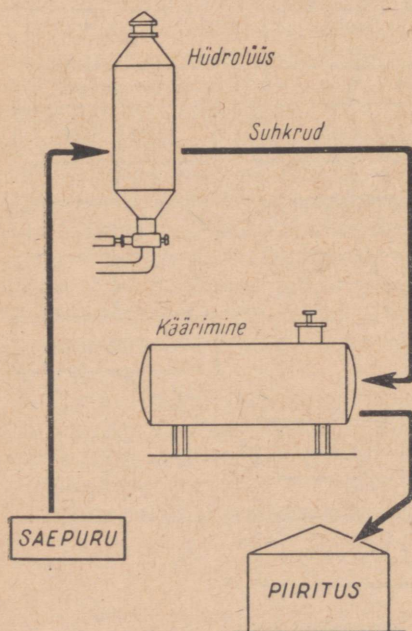
Reaktsiooni võrrandist nähtub, et peale etanooli tekib käärimisel veel süsinikdioksiidi. Viimase eraldumise lakkamine lahusest viitab käärimisprotsessi lõppemisele.

Kuna rahvamajanduses vajati üha enam ja enam etanooli, tuli asendada kartul ja teraviljad odavama mittetoiduainelise toorainega.

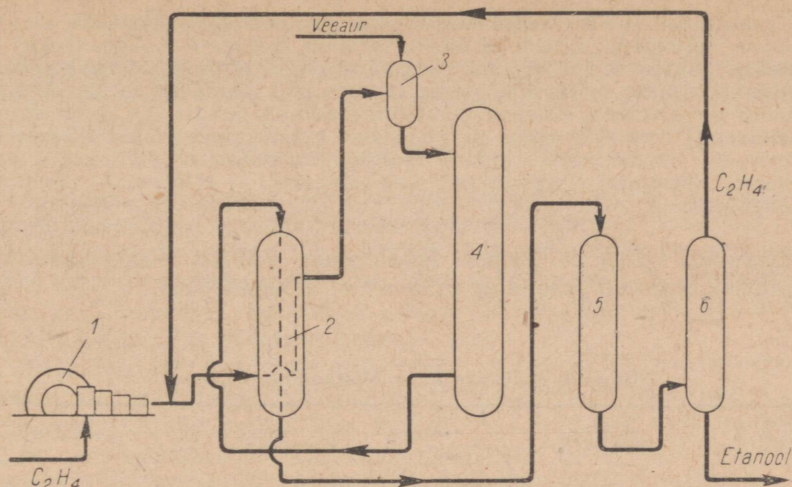
Etanooli tootmine sünteetiliselt.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumil vastuvõetud otsuses rõhutatakse, et tehnilisteks vajadusteks kasutatavat etanooli tuleb toota mittetoiduainetest nii suures koguses, et see rahuldaks täielikult rahvamajanduse vajadused. Nüüd saadaksegi enamik tehnilisteks vajadusteks minevat etanooli puidutöötlemisjääkidest (saepurust, laastudest, tselluloosi tootmise jääkidest) ja naftast.

Puidutöötlemisjääkide keetmisel koos mineraalhapetega rõhu all tekib suhkur. Niisugust puidu keemilist lagunemist nimetatakse hüdrolyüsiks. Suhkru alkoholisel käärimisel saadakse etanool.



Joonis 56. Etanooli saamine puidu hüdrolyüsil.



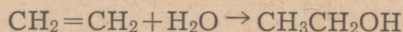
Joonis 57. Etanooli tootmine etüleenist:

1 — kompressor; 2 — soojusvahetaja; 3 — segisti; 4 — reaktor; 5 — jahuti; 6 — separaator.

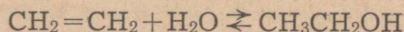
Nõukogude Liidus lasti esimesed hüdrolüüsitehased käiku 1938. aastal. Rahvamajanduslikust seisukohast oli sellel väga suur tähtsus, sest iga miljoni liitri alkoholi tootmiseks on vaja 3000 tonni teravilja või 10 000 tonni kartuleid.

Suurtööstuslikult toodetakse etanooli ka naftagaasidest, kusjuures etanooli tootmine naftagaasidest on 3 korda odavam kui toiduainetest (kartul, teravili). Kui 1956. a. kulutati etanooli valmistamiseks 2 miljonit tonni teravilja, siis järgmisel aastal kasutati teravilja 1,7 miljonit tonni. 1970. a. tuleb aga täielikult ülemine etanooli tootmisele mittetoiduainetest, sealhulgas naftagaasidest. Seega vabaneb suur hulk toiduaineid.

Nafta krakkgaasides leidub kaalu järgi kuni 20% etüleen. Teatud tingimustel reageerib etüleen veega, moodustades etanooli:



Eespool nägime, et etanooli lagundamisel moodustub etüleen ja vesi. Seega on meil tegemist pöörduva reaktsiooniga:



Etanooli saamiseks viiakse protsess läbi temperatuuril 260—300°C ja rõhul 75—100 at. Katalüsaatoriks on fosforhape (tahkel kandjal). Jälgime tehnoloogilist skeemi joonisel 57.

Etüleen juhitakse kompressorisse (1) ja sealt rõhu all soojusvahetajasse (2), kus etüleen eelsoojendamiseks kasutatakse reaktorist (4) välju-

vaid reaktsioonisaadusi. Seega kasutatakse siin reaktsioonisaaduste soojust lähteaine eelsoojendamiseks. Etüleen seguneb segistis (3) veeauruga ja juhitakse reaktorisse (4), kus etüleen hüdratiseerub etanooliks. Reaktsioonisaadused juhitakse soojusvahetajasse (2), kus nad lähteainet (etüleeni) soojendades ise jahtuvad. Edasine jahutamine toimub jahutis (5). Kuna ainult osa etüleenist reageerib veega ja moodustab etanooli, siis eraldatakse separaatoris (6) reageerimata jäänud etüleen etanoolist ja juhitakse uuesti ringkäiku. Niisugusel ringprotsessil saab lähteainet — etüleeni — täielikult ära kasutada.

Etanooli tootmise kasvu Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang miljonites dekaliitrites).

Tabel 19.

Etanooli tootmise kasv Nõukogude Liidus.

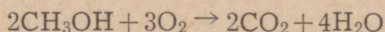
1913. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.
55,2	89,9	163,8	196,6	202,8

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada etanooli füüsikalisi omadusi (erikaal määrata areomeetriga).
2. Millised on etanooli keemilised omadused?
3. Kirjutada kaaliimetülaadi tekkimise reaktsiooni võrrand. Kuidas ta reageerib veega?
4. Kirjutada reaktsiooni võrrandid bromoetaani tekkimise kohta.
5. Seletada etanooli dehüdratatsiooni reaktsioone.
6. Jutustada etanooli kasutusalaadest.
7. Millistest toorainetest ja kuidas saadakse etanooli?
8. Mitu liitrit vesinikku tekib, kui toimida 6,9 g naatriumiga etanoolisse?
9. Mitu liitrit õhku kulub ühe mooli etanooli täielikuks põlemiseks ja kui palju tekib seejuures süsinikdioksiidi?
10. Etanooli dehüdratiseerumisel moodustus a) 2,2 mooli, b) 42 g etüleeni. Mitu grammi etanooli dehüdratiseerus?
11. Arvutada etanooli aurude tihedus õhu suhtes.
12. Mitu korda on üks liiter etanooli raskem ühest liitrist etanooli aurudest (normaaltingimustel)?
13. Mitu kilogrammi etüleeni on vaja 23 kg etanooli tootmiseks, kui saagis on 98%?
14. Kirjutada dietüüleetri põlemisreaktsiooni võrrand (lõppsaadused CO_2 ja H_2O) ning arvutada, mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub ühe mooli eetri põlemiseks.
15. 1 tonni etanooli tootmiseks kulub 4 t teravilja, 12 t kartuleid või 14 t suhkrupeedi. Kui palju kuluks a) teravilja, b) kartuleid, c) suhkrupeedi 203 milj. dekaliitri etanooli tootmiseks?
16. 150 ml etanoolis (erik. 0,8) lahustati 0,5 g fenoolftaleiini. Mitme protsendiline fenoolftaleiini lahus saadi?
17. Mitu milliliitrit etanooli (erik. 0,8) ja mitu grammi joodi kulub 50 g 5%-lise lahuse valmistamiseks?
18. Mitu milliliitrit etanooli kulub 5 mooli dietüüleetri saamiseks, kui kadusid ei esine?

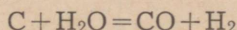
§ 2. METANOOL EHK METÜÜLALKOHOL.

Metanool (CH_3OH) on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga, veega hästi segunev vedelik, mis keeb temperatuuril 65°C . Ta põleb sinaka leegiga.

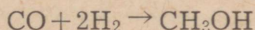


Metanool on väga mürgine: sissevõtmisel mõjub ta peamiselt nägemisnärvidele ning põhjustab pimedaksjäämist ja surma. Metanool on heaks rasvade ja vaikude lahustiks ning teda kasutatakse lakkide ja polituuride valmistamisel. Peale selle kasutatakse teda aniliinvärvide, desinfitseerivate ainete (näiteks formaliin) valmistamiseks ja põletusainena.

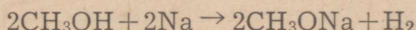
Tööstuslikult saadakse metanooli puidu kuivdestillatsioonil, seepärast nimetatakse teda ka puupiirituseks. 100 kaaluosast puidust saab umbes 1 kaaluosa metanooli. Viimasel ajal valmistatakse metanooli sünteetiliselt vesinikuga rikastatud veegaasist. Veeauru juhtimisel üle hõõguvate süte moodustub veegaas:



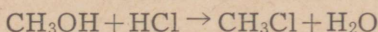
Vesinikuga rikastatud veegaas muutub temperatuuril $300\text{—}400^\circ\text{C}$, rõhu $200\text{—}250$ at ning katalüsaatorite (ZnO) mõjul metanooliks:



Keemiliste omaduste poolest sarnaneb metanool etanooliga. Reageerimisel leelismetallidega, näiteks naatriumiga, moodustab ta naatriummetülaadi:



Kloorvesiniku toimel moodustub klorometaan:

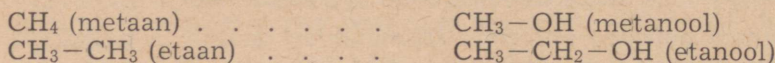


Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada metanooli omadustest ja kasutusalaadest.
2. Kirjutada reaktsiooni võrrand metanooli reageerimise kohta broomvesinikuga.
3. Kirjutada reaktsiooni võrrand dimetüüleetri tekkimise kohta.
4. Mitu liitrit vesinikku (normaalingimustel) eraldub 1,15 g naatriumi reageerimisel metanooliga?
5. Metanooli erikaal on 0,79. Mitu korda on ühe mooli metanooli ruumala väiksem ühest moolist metanooli auru ruumalast (normaalingimustel)?
6. Veeauru juhtimisel üle hõõguvate süte moodustus 200 l veegaasi. Mitu kilogrammi sütt reageeris seejuures?
7. Mitu liitrit vesinikku kulub 100 kg metanooli tootmiseks?
8. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 100 g metanooli põlemisel?
9. Aine koosneb 37,48% süsinikust, 12,58% vesinikust ja 49,93% hapnikust. Tema aurude tihedus vesiniku suhtes (d_{H}) on 16. Leida aine molekuli-valem.
10. Mitu liitrit a) vesinikku ja b) süsinikoksiidi vajatakse 300 l metüülalkoholi valmistamiseks (erikaal 0,8)?

§ 3. ALKOHOLIDE HOMOLOOGILINE RIDA.

Alkohole võib vaadelda kui süsivesinike derivaate, mille molekulis vesiniku aatom on asendunud hüdroksüülrühmaga. Näiteks:



Alkohole nimetatakse süsivesiniku järgi, millest nad on tuletatud, liites nimetusele lõpu **-ool**.

Tabelis 20 on esitatud metaani homoloogilise rea esimesed liikmed ja neist tuletatud alkoholid.

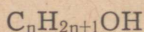
Tabel 20.

Alkoholide valemite tuletamine.

Süsivesinik	Alkohol
CH_4 (metaan)	CH_3OH (metanool ehk metüülalkohol)
C_2H_6 (etaan)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanool ehk etüülalkohol)
C_3H_8 (propan)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (propanool ehk propüülalkohol)
C_4H_{10} (butaan)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (butanool ehk butüülalkohol)
C_5H_{12} (pentaan)	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (pentanool ehk amüülalkohol)

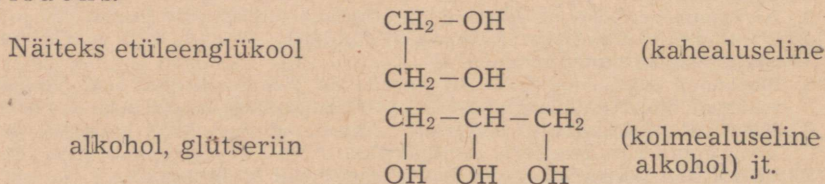
Nimetatud alkoholid on kõik ühealuselised küllastunud alkoholid. Ühealuselisteks nimetatakse neid seepärast, et alkoholi molekulis on ainult üks vesiniku aatom asendunud hüdroksüülrühmaga. Alkoholide aluselisust näitab hüdroksüülrühmade arv molekulis.

Ühealuseliste alkoholide homoloogilise rea üldvalemiks on:



$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ on süsivesiniku radikaal.

Peale selle tuntakse ka alkohole, mille molekulid sisaldavad kaks, kolm või enam hüdroksüülrühma. Neid alkohole nimetatakse kahe-, kolme- või üldiselt mitmealuselisteks alkoholideks.



Alkoholide omaduste tundmaõppimisel veendusime, et need sõltuvad molekulide ehitusest. Näiteks sõltuvad alkoholide iseloomulikud omadused nende molekulides olevast hüdroksüülrühma olemasolust.

Molekuli koostisse kuuluvad aatomite rühma, mis määrab antud ühendite klassi iseloomulikud omadused, nimetatakse selle klassi funktsionaalseks rühmaks. Alkoholid funktsionaalseks rühmaks on hüdroksüülrühm ($-\text{OH}$).

Alkoholid on orgaanilised ained, mille molekulid sisaldavad süsivesiniku radikaaliga seostatud hüdroksüülrühma, mis on alkoholid funktsionaalseks rühmaks.

Küllastunud ühealuselised alkoholid on oma agregaatolekult tavalistel tingimustel vedelad või tahked. Väiksema molekulkaaluga alkoholid on vedelikud, suurema molekulkaaluga aga tahked ained. Alkoholid keemispunktid on võrreldes süsivesinike keemispunktidega suhteliselt kõrged, seejuures molekulkaalu suurenemisega keemispunkt tõuseb. Kõik alkoholid on veest kergemad, s. t. nende erikaal on väiksem kui 1. Väikese molekulkaaluga alkoholid segunevad veega hästi (igasuguses vahekorras), molekulkaalu suurenemisega aga lahustuvus väheneb. Suurema molekulkaaluga alkoholid vees praktiliselt ei lahustu.

Tabel 21.

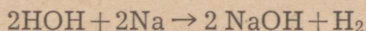
Ühealuseliste alkoholid füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Sulamispunkt $^{\circ}\text{C}$	Keemispunkt $^{\circ}\text{C}$	Erikaal
Metanool	CH_3OH	— 98	+ 65	0,791
Etanool	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—112	+ 78	0,790
Propanool	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—127	+ 98	0,803
Butanool	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	— 89	+117	0,809
Pentanool	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	— 78	+138	0,814
Heksanool	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	— 51	+156	0,820
Heksadekanool (tsetüülalkohol)	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	+ 50	+190	0,818

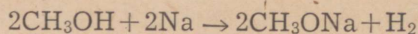
Alkoholide homoloogilise rea esimestel liikmetel, s. t. madalamatel alkoholidel, on nii-öelda «viina lõhn», keskmise molekulkaaluga alkoholidel on ebameeldiv lõhn, kõrgemad aga on lõhnatud.

Alkoholid, nagu vesigi, on neutraalsed ained. Nad ei muuda indikaatorite värvust. Nende keemilised omadused sõltuvad neis sisalduvatest hüdroksüülrühmadest. Seepärast sarnanevad paljud alkoholide reaktsioonid vee reaktsioonidega. Näiteks reageerivad alkoholid, nagu vesigi, leelismetallidega, kusjuures eraldub vesinik.

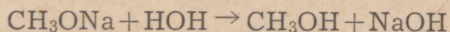
Naatriumi reageerimine veega:



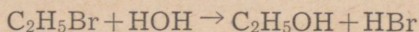
Naatriumi reageerimine metanooliga:



Leelismetallide reageerimisel alkoholidega tekivad tahked ained, mida nimetatakse alkoholaatideks. Alkoholaadid on ebapüsivad ained, mis vees lagunevad alkoholiks ja leeliseks:



Alkoholide saamiseks võib kasutada vee toimet (leelise juuresolekul) küllastunud süsivesinike halogeenderivaatidesse. Sel viisil võib näiteks bromoetaanist saada etanooli:



Reaktsiooni võrrandist nähtub küllastunud süsivesinike seos alkoholidega. Seda seost võib väljendada järgmiselt:

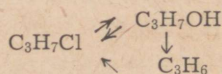
Süsivesinik $\rightarrow$ Süsivesiniku halogeenderivaat $\rightarrow$ Alkohol

CH_4 (metaan) $\rightarrow$ CH_3Br (bromometaan) $\rightarrow$ CH_3OH (metanool)

C_2H_6 (etaan) $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (bromoetaan) $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanool)

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid aineid nimetatakse a) ühealuselisteks, b) mitmealuselisteks alkoholideks?
2. Nimetada alkoholide füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
3. Mida nimetatakse a) radikaaliks, b) funktsionaalseks rühmaks?
4. Arvutada süsiniku protsendiline sisaldus a) metanoolis, b) etanoolis.
5. Kirjutada keemilised võrrandid kaaliumetülaadi, -propülaadi, -butülaadi ja -pentülaadi tekkimise kohta.
6. Arvutada a) metanooli, b) etanooli, c) propanooli, d) butanooli aurude tihedus vesiniku suhtes.
7. Kui palju kaalub normaaltingimustel üks liiter a) etanooli, b) propanooli auru?
8. Kirjutada a) butanooli, b) pentanooli isomeeride struktuurivalemid.
9. Kirjutada reaktsioonide võrrandid, mille abil võib saada a) metaanist metanooli, b) etaanist etanooli.
10. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



§ 4. ETÜLEENGLÜKOOL (ETAANDIOOL).

Etüleenglükool $\begin{array}{cc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$ on kahealuseline alkohol. Ta on

värvusetu, magusa maitsega õlitaoline vedelik, mis lahustub hästi vees. Etüleenglükooli vesilahuseid tuntakse antifriisidena, s. t. madalatel temperatuuridel mittekülmuvate vedelikenä, mida kasutatakse talvel autode ja lennukite radiaatorites. Nii näiteks 55%-line etüleenglükooli vesilahus, mis on tuntud antifriis B2

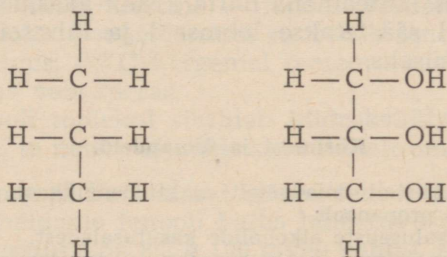
nime all, külmub alles -40°C juures. Etüleenglükool ja ta vesilahused on väga mürgised, seepärast peab antifriisidega töötamisel olema väga ettevaatlik. Etüleenglükooli kasutatakse ka mittekortsuva riide — lavsaani tootmisel. Etüleenglükooli toodetakse etüleenist.

§ 5. GLÜTSEERIIN (PROPAANTRIOOL).

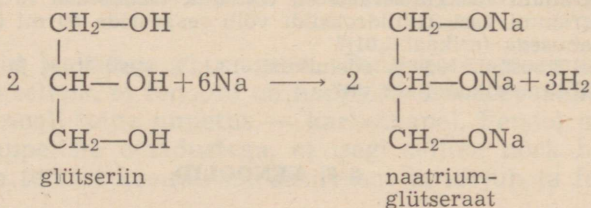
Glütseriin $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ on kolmealuseline alkohol. Ta on

magusamaitsev siirupitaoline värvusetu vedelik. Glütseriini erikaal on 1,26. Tema keemispunkt on 290°C . Glütseriin lahustub hästi vees ja on väga hügrokoopne aine.

Glütseriini võib vaadelda kui propaani derivaati, mille kolm vesiniku aatomit on asendunud hüdroksüülrühmadega:



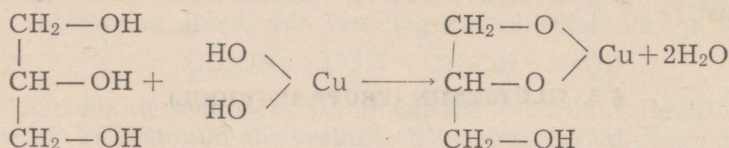
Glütseriin, nagu teisedki alkoholid, reageerib leelismetallidega, näiteks metalse naatriumiga, moodustades glütseraate (sarnanevad alkoholaatidega):



Kuid samal ajal võib glütseriini keemilistes omadustes märgata ka teatud erinevusi, võrreldes ühealuseliste alkoholidega.

Katse 1. Võtame katseklaasi veidi vasksulfaadi lahust ja lisame naatriumhüdroksiidi lahust kuni vask(II)hüdroksiidi tekkimiseni. Jaotame sademe kahe katseklaasi vahel. Ühe katseklaasi

jätame võrdluseks. Teise lisame glütseriini ja loksutame. Vask(II)-hüdrosiid reageerib glütseriiniga ning seejuures moodustub selge, sinise värvusega vaskglütseraadi lahus:



Glütseriini kasutatakse nahka pehmendava vahendina ja kroomide valmistamisel. Samuti tarvitatakse teda trükivärvide, plastmasside, autoemailvärvide, nitroglütseriini ja antifriiside valmistamiseks.

Glütseriini saadakse rasvade lagundamisel ning kõrvalproduktina seebi tootmisel, samuti teatud tingimustel suhkru alkohoolsel käärimisel. Viimasel ajal toodetakse glütseriini peamiselt sünteetiliselt, kasutades lähteainena nafta krakk-gaasides leiduvat propüleenit. Sel teel säästetakse loomseid ja taimseid rasvu toiduainete valmistamiseks.

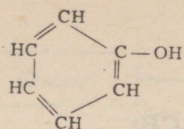
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda füüsikalistelt omadustelt a) etüleenglükooli ja etanooli ning b) glütseriini ja propanooli.
2. Jutustada mitmealuseliste alkoholide kasutusalaadest.
3. Mitu grammi naatriumi peab reageerima glütseriiniga, et eralduks 5,6 l vesinikku (normaalingimustel)?
4. Millistesse ühendite klassidesse (süsivesinikud, nende halogeenderivaadid, alkoholid, eetrid) kuuluvad järgmised ühendid: a) $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, b) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, c) $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$, d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$?
5. Mitu grammi vaskglütseraati on võimalik valmistada 10 g glütseriinist?
6. Mitu grammi vask(II)hüdrosiidi võib reageerida 50 ml 5%-lise glütseriini lahusega (erikaal 1,01)?
7. Alkohol koosneb 59,96% süsinikust, 13,12% vesinikust ja 26,62% hapnikust. Milline alkohol see on?

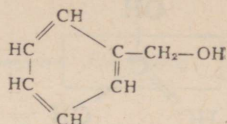
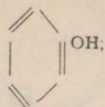
§ 6. FENOOLID.

Fenoolideks nimetatakse aromaatsete süsivesinike derivaate, milles üks või mitu vesiniku aatomit benseenituumas on asendunud hüdroksüülrühmaga.

Fenoolid erinevad omadustelt tunduvalt sellistest aromaatsetest ühenditest, mis sisaldavad hüdroksüülrühma külgahealas. Viimased kuuluvad aromaatsete alkoholide hulka.



ehk



fenool (hüdoksüülrühm on seotud tuuma süsiniku aatomiga)

bensüülalkohol (hüdoksüülrühm on külghelas)

Lihtsaim fenoolide esindaja on fenool ehk karbolhape C_6H_5OH .

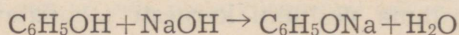
Fenool on värvusetu, omapärase lõhnaga hügrokoopne kristalne aine, mis sulab temperatuuril $42^\circ C$ ja keeb temperatuuril $182^\circ C$. Õhus oksüdeerub ta kergesti ning on seepärast roosaka värvusega. Fenool on mürgine.

Fenool lahustub vees vähesel määral. Kui fenoolile lisada vett, siis tekib kaks kihti: ülemine — fenooli vesilahus ja alumine — vee lahus fenoolis. Soojendamisel suureneb fenooli ja vee vastastikune lahustuvus: $68^\circ C$ kõrgemal temperatuuril lahustuvad nad teineteises igas vahekorras.

Kuigi fenooli molekul sisaldab hüdoksüülrühma nagu alkoholidki, erineb ta neist paljudelt keemilistelt omadustelt.

Katse 1. Paneme katseklaasi mõned fenooli kristallid ja lisame veidi vett. Täheksime fenooli halba lahustuvust (fenooli lahustuvus toatemperatuuril on 8,2 g 100 g vee kohta). Lisame nüüd naatriumhüdrosiidi lahust.

Fenool reageerib leelisega, moodustades kergesti lahustuva ühendi — naatriumfenolaadi:

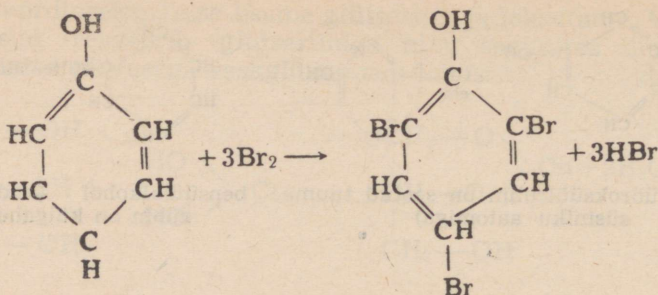


Alkoholid leelistega ei reageeri. Fenooli reageerimine leeliste osutab sellele, et fenoolil on happelisi omadusi (sellest on tingitud ka fenooli teine nimetus — karbolhape). Fenool on niivõrd nõrkade happeliste omadustega, et isegi selline nõrk hape nagu süsihape on temast keemiliselt aktiivsem ja tõrjub ta fenolaadist välja.

Fenooli määramiseks kasutatakse raud(III)kloriidi lahust ja broomivett.

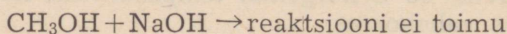
Katse 2. Lisame 1%-lisele fenooli lahusele mõned tilgad raud(III)kloriidi lahust. Lahus värvub lillakaks.

Katse 3. Lisame fenooli lahusele broomivett. Reaktsiooni tulemusena moodustub valge lahustumatu tribromofenool:

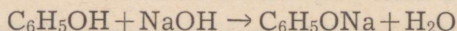


Hüdroksüülrühma mõjul muutuvad benseenituuma vesiniku aatomid liikuvamaks ja neid saab kergemini asendada broomi aatomitega. Benseen ise aga tavalistel tingimustel broomiga ei reageeri. Seega avaldab siis hüdroksüülrühm mõju benseenituuma vesiniku aatomitele.

Teatavasti kuulub nii alkoholide kui ka fenoolide koostisse hüdroksüülrühm. Fenoolides on ta seotud aromaatses süsivesiniku radikaaliga (benseenituumaga). Alkoholid leelistega ei reageeri:



Fenool aga reageerib:



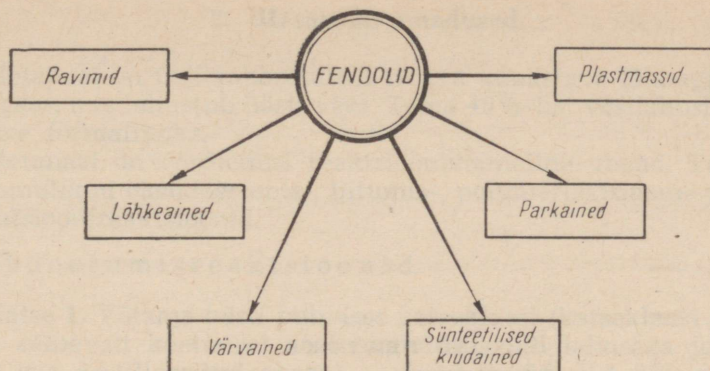
Selle põhjal võib otsustada, et benseenituuma mõjul muutub hüdroksüülrühma vesinik asendatavaks.

Fenooli puhul ilmnevad aatomite vastastikused mõjutamised molekulis: hüdroksüülrühm mõjutab benseenituuma vesiniku aatomeid, mistõttu viimased on kergesti asendatavad näiteks broomi aatomitega (erinevus benseenist); benseenituum muudab aga hüdroksüülrühma vesiniku kergesti asendatavaks (erinevus alkoholidest).

Fenoolidest valmistatakse mitmesuguseid ravimeid (aspiriin, salitsüülhape, fenatsetiin, salool jt.), lõhkeaineid (meliniit), värvaineid jm. Suurtes kogustes kasutatakse fenooli plastmasside (fenoplastide) ja sünteetiliste kiudainete (nailon, kaproon) tootmisel. Tugevate antiseptiliste (mikroobe hävitavate) omaduste tõttu kasutatakse fenooli meditsiinis desinfitseeriva aina (tavaliselt 3%-lise lahusega «karboli» nime all). Samal põhjusel immutatakse ka hoonete puitosi, aiaposte, liipreid jm., et kaitsta neid mädanemise eest. Fenoolid tekivad ka liha suitsutamisel ning antiseptiliste omaduste tõttu takistavad selle roiskumist.

Fenooli toodetakse näiteks kiviõli destillaadist. Meie vabariigis on fenoolide tootmise lähteaineks põlevkivi utmisel saadavad põlevkiviõlid. Sünteetiliselt toodetakse teda benseenist.

Fenoolide kasutusalasid iseloomustab joonis 58.



Joonis 58. Fenoolide kasutusvõimalusi.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mille poolest erinevad fenoolid alkoholidest?
2. Seletada fenooli näitel aatomite vastastikust mõju molekulides.
3. Jutustada fenooli kasutusaladest.
4. Kirjutada keemiline võrrand kaaliumfenolaadi tekkimise kohta.
5. Mitu grammi 10%-list naatriumhüdroksiidi lahust on vaja 0,5 mooli naatriumfenolaadi valmistamiseks?
6. Naatriumfenolaadi lahusest juhiti läbi süsinikdioksiidi. Seletada, miks muutub lahus seejuures häguseks.
7. Segati 100 g 2%-list fenooli lahust 50 g 2,5%-lise naatriumhüdroksiidi lahusega. Millist ainet on võetud liiaga?
8. Mitu grammi bromofenooli moodustub broomivee reageerimisel 50 g 0,5%-lise fenooli lahusega?
9. Mitu grammi broomi reageerib 100 ml 0,1 m fenooli lahusega?
10. Arvutada, mitu grammi fenooli tekib 23,2 g naatriumfenolaadi reageerimisel soolhappega.
11. 0,5%-list karbolhapet kasutatakse desinfitseeriva ainenä. Arvutada, kui palju fenooli ja vett on vaja poole kilogrammi sellise lahuse valmistamiseks.

VII PEATÜKK.

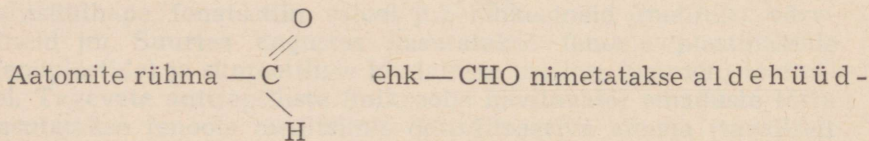
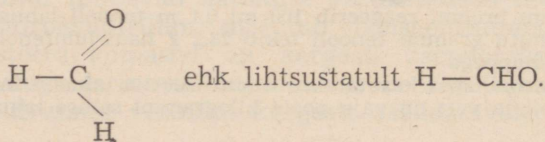
ALDEHÜÜDID.

Järgmiseks hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite klassiks on aldehyüdid. Aldehyüdide esindajana tutvume metanaali ehk formaldehyüdiga.

§ 1. METANAAL EHK FORMALDEHÜÜD.

1. Metanaali molekuli ehitus.

Metanaali molekulivalem on CH_2O . Arvestades, et süsinik on neljavalentne, hapnik kahe- ja vesinik ühevalentne, saame koostada metanaali struktuurivalemi:



rühmaks. Aldehyüdrühmas sisalduvat aatomite rühma
nimetatakse karbonüülrühmaks.



2. Metanaali omadused.

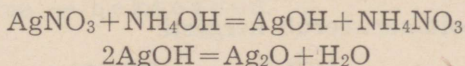
Metanaal on toatemperatuuril terava uimastava lõhnaga mürgine gaas, mis lahustub hästi vees. Tema 40 %-list vesilahust nimeatakse formaliiniks.

Metanaal on võrdlemisi reaktsioonivõimeline ühend. Talle on iseloomulikud oksüdeerumis-, liitumis-, polümerisatsiooni- ja kondensatsioonireaktsioonid.

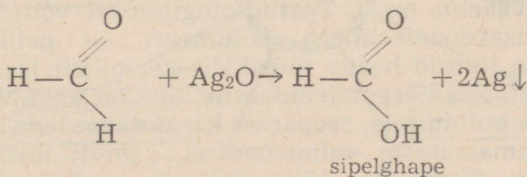
Oksüdeerumisreaktsioonid.

Katse 1. Võtame hästi puhtasse katseklaasi (katseklaasi puhastame eelnevalt keetmisel naatriumhüdroksiidi lahusega ja loputame siis destilleeritud veega) 1—2 ml 2—5 %-list hõbenitraadi lahust ja lisame tilkhaaval ammooniumhüdroksiidi lahust, kuni esialgu tekkiv sade lahustub. Siis lisame 0,5—1 ml formaliini ja asetame katseklaasi kuuma veega täidetud keeduklaasi. Katseklaasi seintele sadestub hõbedakiht.

Hõbenitraadi reageerimisel ammooniumhüdroksiidiga moodustub hõbehüdroksiid, mis kohe laguneb hõbeoksiidiks ja veeks:



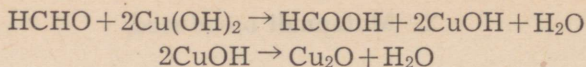
Metanaal oksüdeerub väga kergesti. Ta on võimeline ühinema isegi metallioksiidide koostisse kuuluva hapnikuga:



Reaktsioonil oksüdeerub metanaal sipelghappeks ja hõbe taandub. Eralduv hõbe sadestub tavaliselt reaktsiooninõu (katseklaasi) seintele ilusa läikiva kihina. Seepärast nimetatakse seda reaktsiooni hõbepeegli reaktsiooniks ning kasutatakse peeglite valmistamisel. See reaktsioon on iseloomulik kõikidele aldehüüdidele.

Hõbepeegli reaktsiooni kasutatakse aldehüüdide avastamiseks.

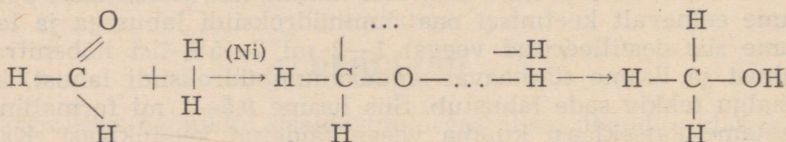
Katse 2. Võtame katseklaasi 1—2 ml formaliini lahust, lisame 3—4 ml 5 %-list naatriumhüdroksiidi lahust ja tilkhaaval 2—3 %-list vasksulfaadi lahust, kuni moodustub sade, mis segamisel ei lahustu. Soojendame lahust keemiseni. Algul moodustub kollase värvusega vask(I)hüdroksiid, mis laguneb punase värvusega vask(I)oksiidiks ja veeks:



Antud reaktsioonil oksüdeerib metanaali sipelghappeks vask(II)hüdrosiid, mis taandub ise samaaegselt vask(I)hüdrosiidiks. Ka seda reaktsiooni kasutatakse aldehüüdrühma tõestamiseks.

Liitumisreaktsioon.

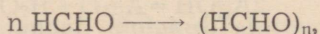
Katalüsaatorite juuresolekul ja kõrgemal temperatuuril ühineb metanaal vesinikuga, moodustades metanooli:



Vesiniku liitumine metanaaliga toimub kaksiksideme katkemisega.

Polümerisatsioonireaktsioon.

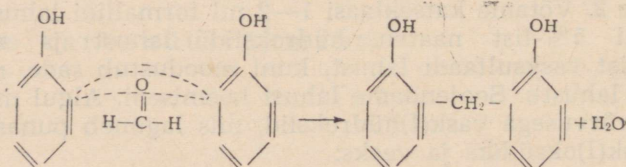
Metanaal polümeriseerub kergesti:



kusjuures polümerisatsiooniate n on tavaliselt 3—50. Formaliini-pudelites esinev valge aine on metanaali polümerisatsiooniprodukt, milles n väärtus on 3. Teatud tingimustel võib saada aga suure polümerisatsioonistmega polümeeri — polüformaldehüüdi —, mis on tuntud heade füüsikalise-keemiliste ja elektriliste omaduste poolest. See kõrgmolekulaarne aine on väga vastupidav painutamisele ja kulumisele, seepärast kasutatakse teda isegi kuul-laagrite ja hammasrataste valmistamisel, samuti mitmesuguste laiatarbekaupade (kammide, täitesulepeade, seebikarpide jm.) tootmisel.

Kondensatsioonireaktsioon.

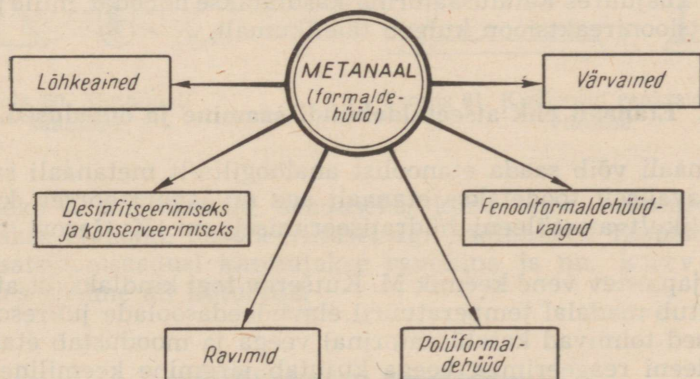
Metanaali reageerimisel fenooliga kulgeb reaktsioon nii, et aldehüüdrühma hapniku aatom ühineb kahe vesiniku aatomiga kahest fenooli tuumast, moodustades vee molekuli. Fenooli tuumad seotakse $-\text{CH}_2-$ rühma abil. Kondensatsioonireaktsiooni võib avaldada järgmise keemilise võrrandiga:



Metanaali kondensatsioonireaktsioonidega tutvume lähemalt fenoolformaldehüüdvaikude käsitlemisel.

3. Metanaali kasutamine.

Kõige rohkem kasutatakse metanaali fenoolformaldehüüdvaikude tootmisel. Peale selle kasutatakse teda värvainete valmistamisel, ruumide, rõivaste jm. desinfitseerimiseks, seemnevilja puhtimiseks ja anatoomiliste preparaatide konserveerimiseks. Metanaal ühineb pisikute ja seente valguga, mõjudes neisse hävitavalt. Sellel omadusel põhinebki tema desinfitseeriv ja konserveeriv toime. Metanaali reageerimisel ammoniaagiga moodustub urotropiin, s. o. ravim, mida esimesena sai ja kirjeldas A. Butlerov. Organismis laguneb urotropiin uuesti ammoniaagiks ja metanaaliks ning viimase desinfitseeriva toime tõttu kasutataksegi urotropiini neeruhaiguste ja gripi ravil. Urotropiini ja kaltsiumkloriidi ühendi kaltseksiga ravitakse külmetushaigusi. Urotropiini reageerimisel lämmastikhappega saadakse tugevajouline lõhkeaine — heksogeen.



Joonis 59. Metanaali kasutusalasid.

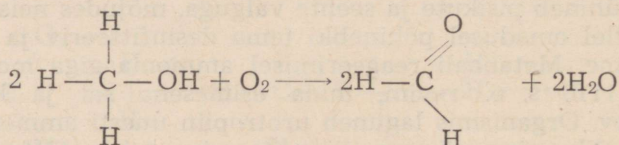
1963. a. valmis Kiviõli kombinaadis tehnilise formaliini tsehh. Saadavat formaliini võib kasutada polüformaldehüüdi ja fenoolformaldehüüdvaikude tootmisel. Formaliinist saadakse Kohtla-Järvel karbamiidformaldehüüdvaiku, mida kasutatakse puitlaastplaatide valmistamisel.

§ 2. ALDEHÜÜDIDE SAAMINE.

1. Metanaali saamine.

Katse 1. Võtame katseklaasi 1—2 ml metanooli ja asetame sellesse põleti leegis hõõguma aetud vasktraadist spiraali (joonis 60). Tutvume eralduva aine lõhnaga.

Metanooli oksüdatsioonireaktsioonil õhuhapnikuga on katalüsaatoriks vask:



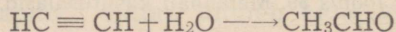
Üheks üldiseks aldehüüdide saamisviisiks on vastavate alkoholide oksüdeerimine.

Metanaali toodetakse tööstuslikult metanooli katalüütilisel oksüdeerimisel õhuhapnikuga. Protsess viiakse läbi 550—600° C juures, kusjuures katalüsaatorina kasutatakse hõbedat, mille puhul oksüdatsioonireaktsioon kulgeb täielikumalt.

2. Etanaali ehk atseetaldehüüdi saamine ja omadused.

Etanaali võib saada etanoolist analoogiliselt metanaali saamisele. Tavaliselt toodetakse etanaali aga nii laboratoorselt kui ka tööstuslikult atsetüleenini hüdratiseerimisel, nn. Kutšerovi reaktsioonil.

Väljapaistev vene keemik M. Kutšerov tegi kindlaks, et atsetüleen liitub madalal temperatuuril elavhõbedasoolade juuresolekul (viimased toimivad katalüsaatorina) veega ja moodustab etanaali. Atsetüleenini reageerimist veega kujutab järgmine keemiline võrand:



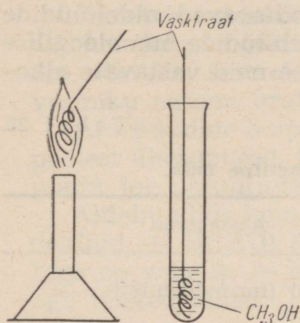
Katse 2. Võtame katseklaasi veidi elavhõbeoksiidi, lisame lahjendatud väävelhapet (1:3) ja soojendame keemiseni. Siis asetame katseklaasi mõned kaltsiumkarbiidi tükid, suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja asetame gaasijuhtetoru otsa teise katseklaasi külma vette (joonis 61).

Kaltsiumkarbiidi reageerimisel väävelhappes sisalduva veega tekib atsetüleen. Väävelhappega reageerimisel kattuvad aga kaltsiumkarbiidi tükid kaltsiumsulfaadi kihiga, mistõttu ka atsetüleen eralduß rahulikult. Väävelhappe toimet elavhõbeoksiidis moos-

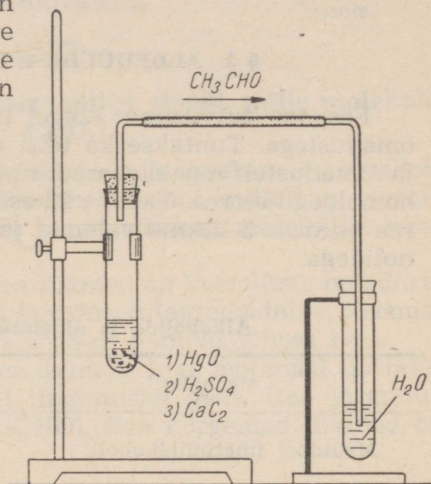
dustub elavhõbesulfaat, mis on katalüsaatoriks atsetüleenide hüdratiseerimisel.

Keedame lahust 6—8 minutit, tekivad etanaal aurustub ja kondenseerub osaliselt teises katseklaasis külmas vees. Sealt võib seda kindlaks määrata kas lõhna järgi või vesilahusest vask(II)hüdrosiidiga.

Etanaal ehk atseetaldehüüd on terava lõhnaga (meenutab õunte lõhna) värvusetu vedelik, mille keemispunkt on $+21^{\circ}\text{C}$. Ta on



Joonis 60. Metanaali saamine.



Joonis 61. Kutserovi reaktsiooni läbi viimine.

tähtsaks keemiatööstuse saaduseks, kuna tema redutseerimisel saadakse etanooli, oksüdeerimisel aga äädikhapet. Etanaali polümeerisatsioonisaadusi kasutatakse ravimina ja nn, kuiva piirituse nime all kütusena.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada metanaali a) füüsikalisi, b) keemilisi omadusi.
2. Milles seisneb hõbepeegli reaktsiooni olemus?
3. Kuidas saadakse formaldehüüdi tööstuses ja milleks teda kasutatakse?
4. Milles seisneb Kutserovi reaktsiooni olemus?
5. Kirjutada a) metanooli, b) etanooli, c) propanooli oksüdatsioonireaktsioonide võrrandid vastavate aldehüüdide saamiseks.
6. Kirjutada hõbepeegli reaktsiooni võrrand, kui aldehüüdiks on etanaal.
7. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$;
 - b) $\text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$;
 - c) $\text{HCHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$.
8. On antud a) glütseriin ja b) formaliin. Tõestada need iseloomulike reaktsioonide abil.

9. Kui palju metanooli kulub 0,1 mooli metanaali saamiseks, kui saagis on 90%?
10. Mitu kilogrammi 40%-list formaliini võib saada ühe kilogrammi metanooli täielikul oksüdatsioonil, kui kadusid ei esine?
11. 100 g metanooli oksüdatsioonil moodustuv metanaal lahustati 500 g vees. Mitme protsendiline lahus saadi sel juhul?
12. 10 kg 40%-lisest formaliinist ja 3 tonnist veest valmistati lahus seemnevilja puhtimiseks. Leida valmistatud lahuse protsendiline kontsentratsioon.

§ 3. ALDEHÜÜDIDE HOMOLOOGILINE RIDA.

Eespool tutvusime kõige lihtsama aldehyüdi — metanaali omadustega. Tuntakse ka teisi aldehyüde, mis molekuli ehituselt ja omadustelt on sarnased ning mis moodustavad aldehyüdi homoloogilise rea. Tabelis 22 esitatakse aldehyüdi homoloogilise rea esimese 5 liikme valemid ja võrreldakse neid vastavate alkoholidega.

Tabel 22.

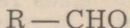
Alkoholide ja aldehyüdi homoloogiline rida.

Alkoholid	Aldehyüdid
Metanool (metüülalkohol) $\text{CH}_3 - \text{OH}$	Metanaal (formaldehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Etanool (etüülalkohol) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$	Etanaal (atseetaldehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Propanool (propüülalkohol) $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{OH}$	Propanaal (propioonaldehüüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Butanool (butüülalkohol) $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH}$	Butanaal (võialdehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Pentanool (amüülalkohol) $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{OH}$	Pentanaal (palderjanaldehüüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Aldehüüdide struktuurivalemist selgub, et nad sisaldavad

rühma $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, mis on aldehüüdide funktsionaalseks rühmaks.

Seega on aldehüüdidel järgmine üldvalem:



Aldehüüdideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulis sisaldub funktsionaalne rühm — CHO.

Nimetus «aldehüüd» on tuletatud ladinakeelsetest sõnadest *alkohol dehydrogenatus*, mis tähendab «alkohol, millelt on vesinik ära võetud», sest aldehüüdi võib saada alkoholi molekulist kahe vesiniku aatomi eraldamisel.

Aldehüüdide homoloogilise rea liikmed on keemiliste omaduste poolest ühesugused, füüsikalised omadused (agregaatolek, keemispunkt jne.) muutuvad aga korrapäraselt homoloogilises reas.

Aldehüüdide homoloogilise rea esimene liige metanaal (formaldehüüd — HCHO) on tavalistel tingimustel gaas. Rea järgmine liige on vedelik — etanaal (CH_3CHO). Rea kõrgemad liikmed on aga tahked ained.

Tabel 23.

Aldehüüdide füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Keemispunkt	Erikaal
Metanaal (formaldehüüd)	HCHO	−21	0,815
Etanaal (atseetaldehüüd)	CH_3CHO	+21	0,783
Propanaal (propioonaldehüüd)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	+49	0,807
Butanaal (võialdehüüd)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	+75	0,817

Siit järeldub, et aldehüüdide agregaatolek oleneb aldehüüdi molekulkaalust, ehk täpsemalt, süsiniku aatomite arvust molekulis. Ka keemispunkt suureneb koos süsiniku aatomite arvu kasvuga. Aldehüüdid on veest kergemad.

Keemiliste omaduste poolest on aldehüüdid väga reaktsioonivõimelised ühendid. Neile on iseloomulikud eriti järgmised reaktsioonid: 1) liitumisreaktsioonid: katalüsaatorite toimel reageerivad vesinikuga, taandudes alkoholiks; 2) oksüdatsioonireaktsioonid: reageerimisel hapnikuga moodustavad orgaanilise happe.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada metanooli, etanooli, propanooli ja butanooli oksüdatsioonireaktsioonide võrrandid.
2. Kirjutada aldehyüdide homoloogilise rea viie esimese liikme struktuuri-vaalemid.
3. Iseloomustada aldehyüdide homoloogilise rea liikmete füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
4. Kirjutada metanaali, etanaali, propanaali ja butanaali hüdrogeenimisreaktsioonide võrrandid ja nimetada reaktsioonisaadused.
5. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$;
 - b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
 - c) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.
6. Arvutada metanaali tihedus õhu suhtes.
7. Mitu grammi metanooli peab oksüdeeruma, et tekiks 20 g metanaali?
8. Arvutada hapniku ruumalaline kogus, mis kulub 5 l metanaali oksüdeerimiseks sipelghappeks.
9. Kui palju lähteaineid kulub Kutšerovi reaktsioonil, et valmistada 6,6 kg etanaali?
10. Mitu kilogrammi äädikhapet tekib 3,3 kg etanaali oksüdeerimisel?

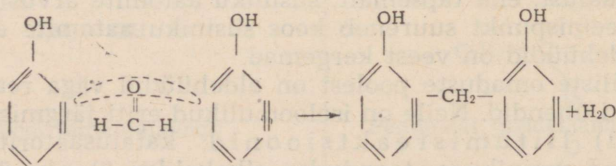
§ 4. FENOOLFORMALDEHÜÜDVAIGUD.

Fenoolformaldehüüdvaike valmistatakse fenooli ja formaldehüüdi (metanaali) kondensatsioonireaktsioonil. Reaktsioonil saadava vaigu omadused sõltuvad lähteainete vahekorrast ja kasutatud katalüsaatoritest.

Katse 1. Võtame suuremasse katseklaasi 2,5 g fenooli ja 5 ml formalini (metanaali 40% -list lahust). Seejärel lisame 6—7 tilka lahjendatud soolhapet (10—15% -line soolhape). Soojendame katseklaasi põleti jahedamas leegiosas mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Siis lõpetame soojendamise ja laseme lahusel kihistuda: alumise kihi moodustab fenoolformaldehüüdvaik, ülemise — vesi. Kallame veekihi pealt ära ja laseme helekollasel vaigul tarduda katseklaasis või valame ta klaasplaadile.

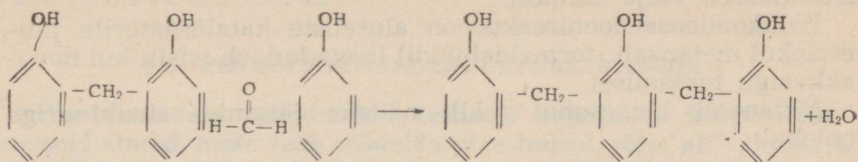
Osa vaigust lahustame etanoolis või atsetoonis.

Fenoolformaldehüüdvaigu moodustamise selgitamiseks vaatleme kõigepealt, milles seisneb kondensatsioonireaktsiooni olemus:

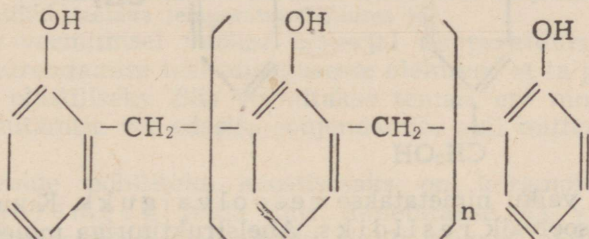


Nagu näeme, ühineb hapniku aatom formaldehüüdi molekulist kahe vesiniku aatomiga kahest benseenituumast ja moodustab vee

molekuli. Benseenituumad seotakse aga seejuures aatomirühma — CH_2 — abil:



Tekkinud ühend reageerib edasi uue formaldehüüdi ja fenooli molekuliga. Niiviisi aatomite ahel kogu aeg pikeneb ja reaktsiooni lõppsaaduse võime kirjutada järgmisel kujul:



Esimesest reaktsiooni võrrandist näeme, et iga reageeriva formaldehüüdi molekuli kohta eraldub kondensatsioonireaktsioonil üks vee molekul. Kuna kondensatsioonireaktsioon toimub paljude molekulide vahel, siis nimetatakse seda reaktsiooni polükondensatsiooniks.

Polükondensatsioonireaktsiooniks nimetatakse kõrgmolekulaarsete ühendite moodustumise protsessi madalmolekulaarsetest ainetest, mis kulgeb kõrvalproduktide (näiteks H_2O) eraldumisega.

Kui kasutame polükondensatsioonil fenooli ülehulka ja happelist katalüsaatorit, siis moodustub ülalkirjutatud valemiga fenool-formaldehüüdvaik, milles n arvuline väärtus on kuni 12. Niisugust võrdlemisi madala molekulkaaluga lineaarse struktuuriga vaiku nimetatakse novolakkvaiuks. Novolakkvai lahustub etanoolis ja atsetoonis. Soojendamisel ta pehmeneb ja muutub plastiliseks, jahtumisel aga kõveneb uuesti. Seega kuulub ta termoplastiliste vaikude hulka.

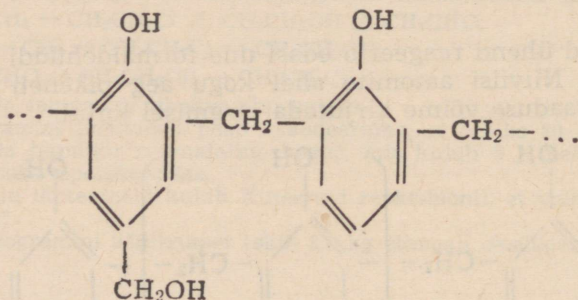
Termoplastilised vaigud pehmenevad soojendamisel ja muutuvad plastiliseks; jahtumisel aga kõvenevad uuesti ning säilitavad seejuures oma esialgsed omadused.

Katse 2. Võtame suuremasse katseklaasi 2,5 g fenooli, 7,5 ml formaliini ja 1—1,5 ml kontsentreeritud ammoniumhüdroksiidi lahust. Soojendame katseklaasi ettevaatlikult mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Laseme siis jahtuda ning kihistuda:

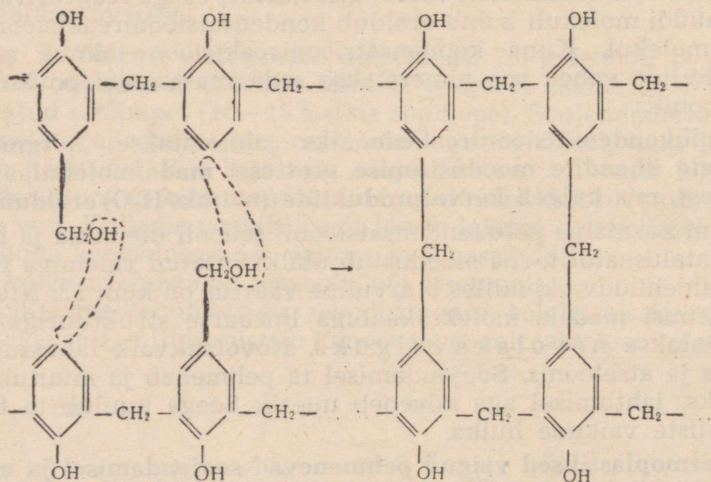
alumise kihi moodustab vaik, ülemise vesi. Valame vee vaigu pealt ära ning laseme vaigul tarduda (tardumiseks võib vaigu katseklaasist välja kallata).

Polükondensatsioonireaktsioon aluseliste katalüsaatorite juuresolekul metanaali (formaldehüüdi) liiga kulgeb teisiti kui novolakivaigu tekkimisel.

Metanaali liia puhul tekib näiteks järgmise struktuuriga molekul:



Saadud vaiku nimetatakse resoolvaiguks. Kuumutamisel muutub resoolvaik resiidiks. Ahelstruktuuriga molekulid, mis tekivad resoolvaigu puhul, reageerivad ja moodustavad kolmemõõtmelise struktuuriga molekuli (resiidi):



Katse 3. Võtame ühte katseklaasi tükikese novolakivaiku ja teise niisama palju resoolvaiku. Kuumutame mõlemat katseklaasi ja jälgime, millised muutused toimuvad. Kas mõlemad vaigud sulavad?

Resoolvaik on termoreaktiivne.

Termoreaktiivsed vaigud soojendamisel ei pehmenene, vaid lähevad mittesulavasse ja lahustumatusse olekusse.

§ 5. FENOOLFORMALDEHÜÜDPLASTMASSID.

Plastmassideks nimetatakse selliseid orgaanilisi kõrgmolekulaarseid aineid, mida saab töödelda pressimisel, rõhu all valamisel, stantsimisel, valtsimisel või mõnel muul plastilisel meetodil.

Plastilisuse all mõistetakse keha omadust muuta välisjõudude mõjul oma kuju ja säilitada omandatud kuju ka pärast välisjõudude mõju lakkamist. Igapäevasest elust tunneme savi plastilisust, mis võimaldab vormida temast mitmesuguseid esemeid. Aine plastilisus esineb ainult teatud tingimustel. Savi on plastiline ainult niiskena, kuivamisel ta plastilisus kaob, vaha on plastiline teatava temperatuuri juures jne.

Esemete vormimisel viiakse materjal temperatuuri tõstmise või rõhu suurendamise teel niisugusesse olekusse, et ta pehmeneb ja muutub plastiliseks. Siis vormitakse temast ese ning viiakse seejärel jahutamise või edasise soojendamise abil mitteplastilisse olekusse.

Plastmasside põhiliseks koostisosaks on kõrgmolekulaarne aine, nn. polümeer, mida tihti nimetatakse ka vaiguks. Mõned plastmassiliigid koosnevadki ainult vaigust, näiteks polüetüleen koosneb ainult etüleeni polümerisatsiooni saadusest, polüstürool — stürooli (stüreeni) polümerisatsiooni saadusest jne. Sel juhul polümeeri ja plastmassi mõisted kattuvad. Enamik teisi plastmasse sisaldab aga ainult 20—60% vaiku, ülejäänud on muud komponendid. Üldjuhul koosneb plastmass järgmistest koostisosadest: 1) vaik, 2) täiteaine, 3) plastifikaator ja 4) värvaine.

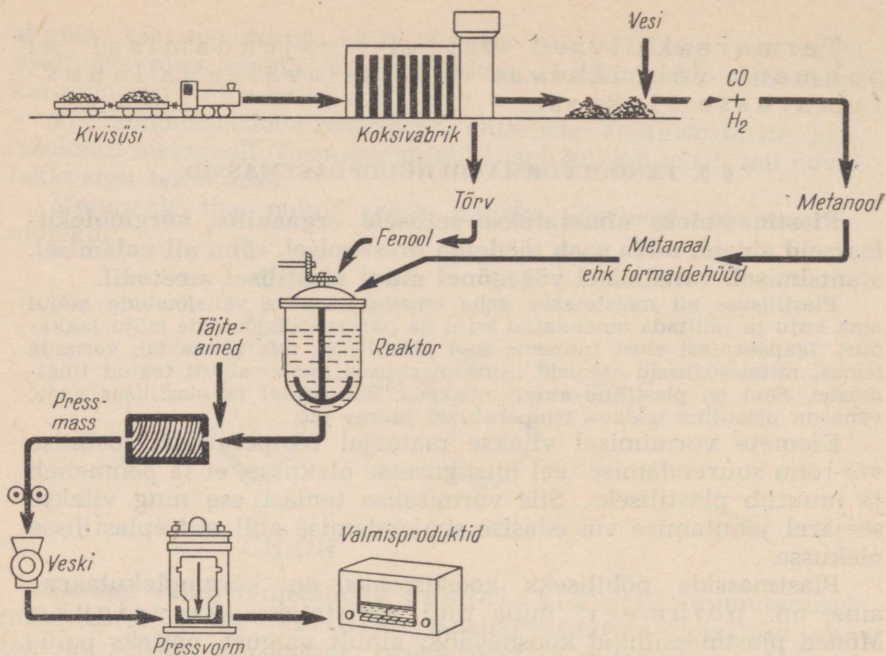
Vaik on sideaineks. Ta on ühtlasi plastmassi tähtsaimaks koostisosaks, mille järgi nimetatakse mõnikord ka vastavat plastmassi (näiteks fenoolformaldehüüdplastmasside puhul on sideaineks fenoolformaldehüüdvaik).

Täiteaineteks kasutatakse puidujahu, paberit, riidet, asbesti, peenestatud marmorit jm. Täiteained suurendavad plastmassi mehhaanilist tugevust ja alandavad plastmassi omahinda.

Plastifikaatorid muudavad plastmassi elastsemaks ja painduvamaks. Plastifikaatoritena kasutatakse tavaliselt mitmesuguseid vedelikke, näiteks riitsinusöli.

Värvaineid kasutatakse plastmassesemetele soovitava värvuse andmiseks.

Plastmasside tootmise igakülgele laiendamisele osutati suurt tähelepanu NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumil. 1970. aastaks suureneb sünteetiliste vaikude ja plastmasside toodang, võrreldes 1963. aastaga, 6 kuni 6,9 korda, s. o. 3,5 kuni 4 miljoni tonnini. Niisugune toodangu tõus on tähtis selleks, et rahuldada kõikide rahvamajandusharude vajadused plastmasside järele.



Joonis 62. Fenoolformaldehüüdvaikude tootmine.

Üheski teises materjalis pole ühendatud nii palju mitmekülgseid ja hinnatavaid omadusi kui plastmassides. Plastmass võib olla tugev nagu metall, läbipaistev nagu klaas, elastne nagu kumm või kerge nagu kork. Plastmasse võib pressida ja valada vormidesse, keevitada, venitada lintideks, lõigata ja värvida kõige erinevamate toonides. Kõik need omadused muudavad plastmassid asendamatuks mitmesuguste tarbeesemete tootmisel. Nad on kerged, vastupidavad, kuuma- ja happeskindlad, isoleerivad heli ja soojust. Plastmasside kasutamise ulatust iseloomustavad kas või faktid, et turboreaktiivreisilennukil TU-104 on 120 000, sõiduautil aga üle 200 plastmassidetaili. Niisugused tarbeesemed, nagu täitesulepea, laualamp, telefoniaparaat, laudlina, kausid, elektrilülitid, lambipesad ja laearmatuur on valmistatud mitmesugustest plastmassidest.

Üheks vanemaks, kuid ka tänapäeval üheks levinumaks plastmassiks on fenoolformaldehüüdplastmassid. Fenoolformaldehüüdvaikudest toodetakse plastmasse kas ilma täiteaineteta või täiteainetega. Esimesi nimetatakse valatud, teisi aga pressitud fenoolformaldehüüdplastmassideks. Fenoolformaldehüüdplastmasse nimetatakse lühendatult fenoplastideks. Valatud fenoplastid saadakse fenoolformaldehüüdvaigu valamisel vormidesse. Need on läbipaistvad, kollaka värvusega merevaigutaolised ained, mida kasutataksegi merevaigu asendajatenä. Pressitud fenoplastid koosnevad fenoolformaldehüüdvaigust ja täiteainest. Pulbrilise

täiteainega fenoplasti nimetatakse bakeliidiks. Täiteainena kasutatakse siin peamiselt puidujahu, mis muudab toote tugevamaks ja kergeks. Bakeliidil on head dielektrilised omadused, kuid puuduseks on hügrooskoopsus ja temperatuuritundlikkus.

Bakeliitesemeid valmistatakse vormides pressimisel temperatuuril 130—180° C. Valmistooted on värvuselt tumedad (tavaliselt mustad või pruunid), soojendamisel nad ei pehmene, leegis ei põle, kuumutamisel eraldavad ebameeldivat lõhna, keeva vee toimel kaotab eseme pind läike.

Kui täiteainena kasutatakse kiulisi materjale, nagu puuvillakiude või riidejäätmide, siis saadakse plastmass volokniit, mis on väga vastupidav kulumisele. Volokniiti kasutatakse põrandakattematerjalide valmistamiseks. Kasutades täiteainena asbesti, saadakse faoliit, mis on vastupidav keemiliste reaktiivide toimetele, seepärast vooderdatakse temaga hapete paake ja reaktoreid; suure hõõrdumiskoeffitsiendi tõttu kasutatakse mitmesuguseid faoliidi liike piduriklotside ja siduriketaste valmistamiseks.

Fenoolformaldehüüdvaike kasutatakse ka kihiliste plastmasside tootmisel. Selleks immutatakse riidekangas, paber või vineer fenoolformaldehüüdvaiguga ja pressitakse rõhu all kõrgel temperatuuril mitmekihiliselt kokku. Kui täiteaineks on riie, siis nimetatakse saadud plastmassi tekstoliidiks, kui paber, siis getinaksiks, kui vineer, siis faneriidiks. Kui fenoolformaldehüüdvaiguga töödeldakse klaaskiududest kangast, siis saadakse klaastekstoliit.

Kihilised plastmassid on väga tugevad ja neid töödeldakse trei- ja freespinkidel nagu metalle. Kihilisi plastmasse kasutatakse vastustusrikaste masinaosade, nagu hammasrataste, laagrite jm. valmistamiseks.

Liivast ja fenoolformaldehüüdvaigust valmistatakse metallivaluvorme, mille kasutamisel saadakse suurendatud täpsusega metallivalu tooteid. Valatud esemed on nii sileda pinnaga, et järgnev töötlemine võib ära jääda.

Fenoolformaldehüüdvaigu (novolakvaigu) lahust etüülalkoholis nimetatakse piirituslakiks.

Kohtla-Järve V. I. Lenini nimelises Põlevkivikombinaadis toodetakse fenoolformaldehüüdvaiku. Fenooli saadakse sama kombinaadi põlevkiviõli töötlemise tsehhist, metanaali aga Kiviõli kombinaadi formaliini tsehhist.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on plastmassid?
2. Mis on a) polümeer, b) plastmass?
3. Millistest komponentidest koosneb plastmass? Iseloomustada neid ükshaaval.
4. Milline erinevus on a) valatud fenoplastide ja b) pressitud fenoplastide vahel?
5. Mis on a) volokniit, b) faoliit, c) tekstoliit, d) getinaks, e) faneriit, f) klaastekstoliit, g) piirituslakk?
6. Jutustada plastmasside kasutamisest igapäevases elus.
7. Arvutada 1 kg 12%-lise formaldehüüdi lahuse valmistamiseks vajalik 40%-lise formaldehüüdi lahuse ja vee hulk.
8. Mitu grammi metanooli tuleb oksüdeerida metanaaliks, et saada 0,1 kg 40%-list formaliini?
9. Desinfitseerimiseks kasutatakse 62%-list etanooli lahust. Mitu grammi vett tuleb lisada 200 g 96%-lisele etanooli lahusele (erikaal 0,8) 62%-lise etanooli (erikaal 0,88) saamiseks?
10. Kui palju vett ja glütseriini kulub ühe liitri 60%-lise glütseriini lahuse (erikaal 1,15) valmistamiseks?
11. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
b) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

VIII PEATÜKK

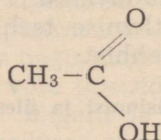
KARBOKSÜÜLHAPPED.

Eelmistes peatükkides tutvusime hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite — alkoholide, fenoolide ja aldehüüdidega. Järgmiseks hapnikku sisaldavate orgaaniliste ainete rühmaks on karboksüülhapped.

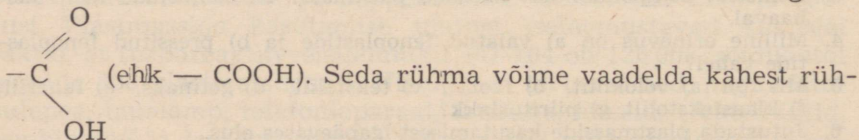
§ 1. ÄÄDIKHAPE EHK ETAANHAPE.

1. Äädikhape molekuli ehitus.

Äädikhape CH_3COOH struktuurivalem on järgmine:



Sellest nähtub, et süsivesiniku radikaal on seotud rühmaga —



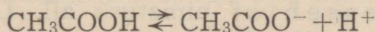
mast koosnevana: karbonüülrühmast $>\text{C}=\text{O}$ ja hüdroksüülrühmast $-\text{OH}$. Nende rühmade nimetustest tuletatakse nimetus karboksüülrühm ($-\text{COOH}$). Orgaanilised happed sisaldavad karboksüülrühma, seepärast nimetataksegi neid karboksüülhapeteks.

2. Äädikhappe füüsikalised omadused.

Puhas veevaba äädikhape on tavalisel temperatuuril värvusetu, terava lõmmatava lõhnaga vedelik, mis keeb temperatuuril 118°C . Temperatuuril alla $+16,5^{\circ}$ on äädikhape tahke ja sarnaneb väliselt jääga. Sellist äädikhapet nimetatakse jää-äädikhappeks. Äädikhape seguneb veega hästi.

3. Äädikhappe keemilised omadused.

Äädikhape on elektrolüüt. Vesilahuses dissotsieerub ta ioonideks:

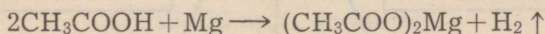


Äädikhappe dissotsiatsiooniate on väike: ta on nõrk hape, tunduvalt nõrgem kui enamik mineraalhappeid. Äädikhappe vesilahusel on happeline reaktsioon — ta muudab sinise lakmuse punaseks ja on hapu maitsega.

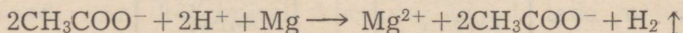
Dissotsiatsioonivõrrandist nähtub, et ainult üks vesinikioon eraldub äädikhappe molekulist, seega on äädikhape ühealuline hape.

Katse 1. Võtame ühte katseklaasi veidi 2 *n* äädikhapet, teise katseklaasi niisama palju 2 *n* soolhapet ja lisame mõlemasse veidi magneesiumipulbrit. Jälgime vesiniku eraldumise intensiivsust.

Kuna äädikhape on nõrk hape, siis kulgeb vesiniku eraldumine metallide toimel aeglasemalt. Reageerimisel magneesiumiga eraldub vesinik ja moodustub sool — magneesiumatsetaat:



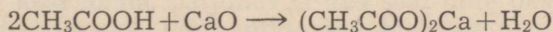
Ioonilisel kujul on reaktsiooni võrrand järgmine:



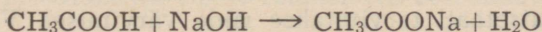
Metalli aatomid asendavad ainult karboksüülrühmadesse kuuluvaid vesiniku aatomeid, mitte aga neid vesiniku aatomeid, mis on seotud otseselt süsinikuga (radikaalis).

Äädikhape reageerib aluste, paljude metallide, oksiidide ja sooladega.

Äädikhappe reageerimisel aluseliste oksiididega moodustub vastav sool ja vesi:

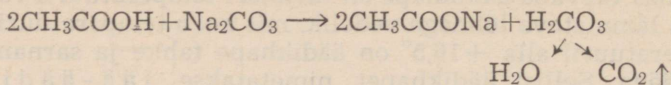


Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka alustega:



Äädikhappe reageerimisel sooladega tekivad äädikhappesoolad,

kusjuures tõrjutakse välja nõrgem või lenduvam hape. Näiteks reageerimisel karbonaatidega eraldub süsihape:

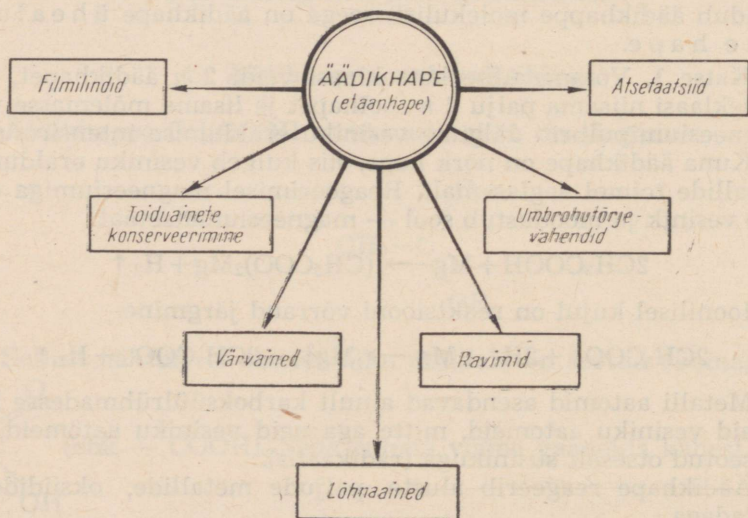


Reageerimisel alkoholidega moodustab äädikhape estreid.

4. Äädikhappe kasutamine.

Puhast kontsentreeritud äädikhapet (umbes 80%-line) kaubatakse äädikaessentsi nimetuse all. Lahjendatud äädikhapet kasutatakse maitseainena toiduvalmistamisel ja mõnede toiduainete konserveerimisel.

Suures koguses vajatakse äädikhapet mitmetes keemiatööstuse harudes. Äädikhapet kasutatakse atsetaatsiidi, mittesüttiva filmi, lõhnaainete, värvide (indigo), lakkide ja ravimite (aspiriin) valmistamiseks (joonis 63).



Joonis 63. Äädikhappe kasutusalasid.

Äädikhappe soolad — atsetaadid leiavad samuti laialdast kasutamist tehnikas, põllumajanduses ja arstiteaduses. Alumiinium-, raud- ja kroomatsetaati tarvitatakse riide värvimisel. Vaskatsetaati kasutatakse roheliste ja siniste maalrivärvide valmistamisel (viimased on mürgised).

Viimasel ajal kasutatakse mitmesuguseid äädikhape derivaate (näiteks trikloroäädikhapet — CCl_3COOH) efektiivsete umbrohu-tõrjevahenditena.

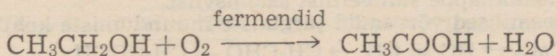
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada äädikhape struktuurivalem ja nimetada äädikhape füüsilisi omadusi.
2. Millised on äädikhape keemilised omadused?
3. Millega võib tõestada, et äädikhape on nõrk hape?
4. Milleks kasutatakse äädikhapet?
5. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$.
6. Mitu grammi jää-äädikhapet on vaja 30 g 3%-lise äädikhape lahuse valmistamiseks?
7. Mitu grammi jää-äädikhapet kulub 50 ml 10%-lise äädikhape (erikaal 1,013) valmistamiseks?
8. 10 ml äädikhape lahuse tiitrimiseks kulus 6 ml 0,5 n naatriumhüdrosiidi lahust. Mitu grammi äädikhapet sisaldas see lahus?
9. Mitu milliliitrit 70%-list äädikhapet (erikaal 1,069) on vaja 100 ml 5%-lise äädikhape (erikaal 1,006) valmistamiseks.
10. Kirjutada keemilised võrrandid etanahape (äädikhape) saamise kohta, lähtudes küllastunud süsivesinikust etaanist.
11. On antud kaks katseklaasi, millest ühes on etanahape ning teises fenooli vesilahus. Tõestada antud ained neile iseloomulike reaktsioonide põhjal.
12. Arvutada, mitu grammi naatriumatsetaati tekib 18 g äädikhape reageerimisel naatriumhüdrosiidiga.
13. Mitu grammi magneesiumatsetaati tekib magneesiumi reageerimisel 300 g 20%-lise äädikhappega?
14. Mitu kilogrammi äädikhapet saadakse 2,2 kg etanaali oksüdeerumisel, kui saagis on 86%?

5. Äädikhape tootmine.

Äädikhapet tunti juba kauges minevikus veiniäädikana, mida saadi veini käärimisel. Looduses leidub teda mõnede taimede mahlas. Äädikhape suure tarbimise tõttu toodetakse teda tööstuslikult suurtes kogustes.

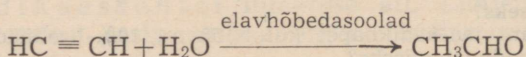
1. Etüülalkoholi sisaldavate vedelike äädikhappeline käärimine. Juba vanasti teati, et viinamarjaveini säilitamisel õhu käes muutus viimane aegamööda hapukaks, tekkis nn. veiniäädikas. Veiniäädika moodustumine on keerukas protsess, mis toimub teatud bakterite elutegevusel tekkinud fermentide mõjul. Õhus leidub alati nn. äädikabaktereid. Sattudes alkoholi keskkonda, paljunevad nad seal ning oksüdeerivad alkoholi äädikhappeks. Fermentide kui biokeemiliste katalüsaatorite juuresolekul oksüdeerub etüülalkohol õhuhapnikuga ning saadakse äädikhape. Üldkujul võime reaktsiooni võrrandi kirjutada järgmiselt:



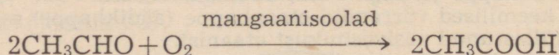
Lahjendatud äädikhape kontsentreeritakse destilleerimisega. Nii saadakse küllaldaselt kange hape.

2. Puidu kuivdestillatsioon ehk utmine. Äädikhapet on võimalik saada ka puidu kuivdestillatsioonil. Puidu kuivdestillatsioonil, s. t. kuumutamisel õhu juurdepääsuta, lagunevad puidu koostisse kuuluvad orgaanilised ained. Seejuures moodustuvad gaasilised ja vedelad ühendid ning süsi. Vedelad utmissaadused kihistuvad õlitaoliseks vedelikuks (tõrv, tõkat) ja tõrvaveeks, mis sisaldab metanooli, atsetooni ja äädikhapet.

3. Sünteetiline tootmisviis. See meetod põhineb Kutšerovi reaktsioonil, mille kohaselt atsetüleenini hüdratiseerimisel elavhõbedasoolade juuresolekul moodustub etanaal (atseetaldehüüd):

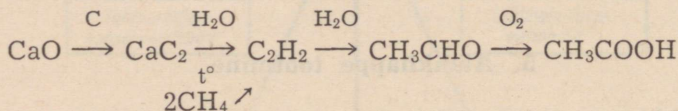


Etanaal oksüdeerub õhuhapniku toimel kergesti äädikhappeks. Seda reaktsiooni katalüüsivad mangaanisoolad:



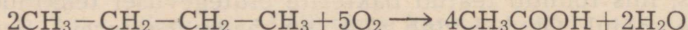
Seega on sünteetilise äädikhappe tootmiseks tarvis atsetüleenini, vett ja õhuhapnikku.

Atsetüleenini saadakse tööstuslikult kas kaltsiumkarbiidist või siis metaanist. Äädikhappe sünteetilist valmistamist võib kokkuvõtlikult kujutada järgmise skeemi abil:



See süntees näitab orgaaniliste ainete saamise võimalust anorgaanilistest.

Eespool kirjeldatud äädikhappe sünteetilise tootmisviisi puuduseks on protsessi mitmeastmelisus. Viimasel ajal on välja töötatud uus meetod, mille puhul lähteainena kasutatakse butaani. Butaani katalüütilisel oksüdeerimisel moodustub äädikhape järgmise keemilise võrrandi kohaselt:



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjeldada äädikhappe saamist a) äädikhappelisel käärimisel, b) puidu utmisel.
2. Kirjeldada äädikhappe sünteetilist saamisviisi.
3. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
a) $\text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$;

- b) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$;
 c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.
- Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 30 g etanaali oksüdeerimiseks?
 - Mitu a) grammi, b) milliliitrit vesinikku eraldub 6 g magneesiumipulbri reageerimisel äädikhappega?
 - Mitu grammi äädikhapet on vaja 50 g 5%-lise kaaliumhüdrokksiidi lahuse neutraliseerimiseks?
 - Mitu milliliitrit jää-äädikhapet (erikaal 1,05) on vaja 100 ml 0,5 n naatriumhüdrokksiidi lahuse neutraliseerimiseks?
 - Mitu liitrit atsetüleenit kulub 50 g jää-äädikhappe valmistamiseks, kui saagis on 90%?
 - Mitu grammi lubjakivi, mis sisaldab 95% CaCO_3 , reageerib 50 g 10%-lise äädikhappe lahusega?
 - Mitu liitrit butaani ja hapnikku kulub katalüütilisel oksüdeerumisel 2,4 kg äädikhappe valmistamiseks?
 - Mitu liitrit hapnikku ning mitu kilogrammi vett ja atsetüleenit vajatakse 6 kg äädikhappe valmistamiseks Kutšerovi reaktsiooni abil?

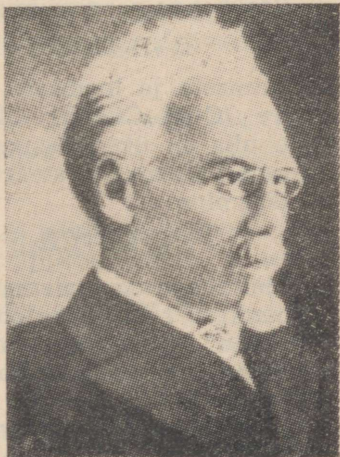
Professor M. Kutšerov.

Mihhail Grigorjevitš Kutšerov sündis 1850. a. Lõpetanud Peterburi Põllumajanduse Instituudi 1871. a., töötas ta esmalt prof. N. Sokolovi keemialaboratooriumis ja hiljem erakorralise professorina Peterburi Põllumajanduse Instituudis.

Seoses Kutšerovi osavõtuga üliõpilaste revolutsioonilise ringi tegevusest ei antud Kutšerovile tema suurtele teaduslikele teenetele vaatamata mingeid teaduslikke kraade ega kinnitatud korraliseks professoriks. Samadel põhjustel ei hinnatud tsaari-Venemaal tema teaduslikke töid ega rakendatud tema avastusi. Kutšerovi teaduslikke avastusi kasutati aga välismaal.

Kodumaal hakati Kutšerovi töid hindama alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni.

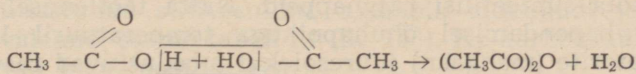
Kutšerov oli üheks väljapaistvamaks uurijaks orgaanilise sünteesi alal. Talle kuulub rida algupäraseid uurimusi küllastumata süsivesinike valdkonnas. Eriti uuris ta atsetüleenit kasutamist lähteainena mitmesuguste toodete saamiseks.



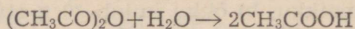
M. Kutšerov (1850—1911).

§ 2. ÄÄDIKHAPPEANHÜDRIID (ETAANHAPPEANHÜDRIID).

Kahest äädikhappe molekulist tekib ühe vee molekuli eraldamisel äädikhappeanhüdriid:



Äädikhappeanhüdriid on terava lõhnaga, värvusetu, veest raskem vedelik. Soojendamisel reageerib ta veega ja moodustab äädikhappe:

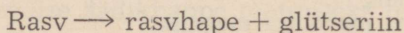


Äädikhappeanhüdriidi kasutatakse ravimite (aspiriin), lõhna- ja maitseainete ning sünteetiliste kiudainete (atsetaatsiidi) valmistamisel.

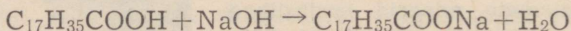
§ 3. RASVHAPPED JA NENDE SOOLAD.

Rasvade lagunemisel tekkivaid orgaanilisi happeid nimetatakse rasvhapeteks. Tähtsamad neist on palmitiin-, steariin- ja oleiinhape.

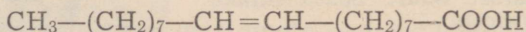
Palmitiinhape ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) ja steariinhape ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) on vees lahustumatud tahked ained. Nad lahustuvad aga orgaanilistes lahustites. Steariin- ja palmitiinhape koos teiste kõrgemate hapete ja glütseriiniga moodustavad rasvu. Steariin- ja palmitiinhape segu on tuntud steariini nime all ja seda kasutati küünalde valmistamiseks. Rasvade keetmisel leeliseaga laguneb rasv glütseriiniks ja rasvhappeks ning rasvhappe reageerimisel naatriumhüdrosiidiga moodustub rasvhappe sool — seep (näiteks naatriumstearaat). Rasvade lagunemist võib väljendada üldkujul järgmiselt:



Rasvhappe reageerimisel leelistega moodustub seep:



Taimsete ja loomsete rasvade koostisse kuulub ka oleiinhape ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$). Oleiinhape on küllastumata hape, tema molekulis on üks kaksikside. Tema molekulis on kaks vesiniku aatomit vähem kui steariinhappel. Oleiinhappe struktuurivalem on järgmine:



Oleiinhape on toatemperatuuril õline värvusetu vedelik (sulamispunkt $+14^\circ\text{C}$), mis õhu käes kergesti oksüdeerub ja muutub kollakaks. Kuna tema molekul sisaldab karboksüülrühma ja kaksiksidet, on tal nii hape kui ka küllastumata ühendi omadused.

Oleiinhapet kasutatakse seepide ja ravimite valmistamisel. Seebitööstus on üheks suuremaks toidurasvu neelavaks tööstusharuks. Igal aastal kulub seebi valmistamiseks umbes pool miljonit tonni rasva. Nõukogude Liidu rahvamajanduse perspektiivplaan näeb aga ette asendada seebitööstuses toidurasvad täielikult sünteetilise toorainega. Üheks võimaluseks on siin nafta baasil toota sünteetilisi rasvhappeid. Nafta töötlemisel saadava parafiini hapendamisel õhuhapnikuga temperatuuril 120°C ja katalüsaatorite (mangaan) juuresolekul moodustuvad rasvhapped.

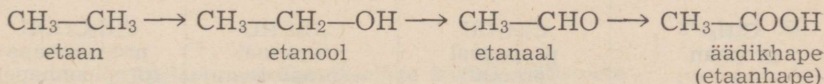
Süntetilisi pesemisvahendeid saab toota ka põlevkiviõlidest. Kiviõli Keemiakombinaadis ehitatakse sünteetiliste pesemisvahendite tsehhi. Toorainena kasutatakse põlevkiviõli, millest seni valmistati ainult bensiini ja liipriimutusõli.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tähtsamaid rasvhappeid ja nende kasutusalasid.
2. Kuidas toodetakse rasvhappeid sünteetiliselt?
3. Mida nimetatakse a) steariiniks, b) parafiiniks?
4. Kirjutada reaktsiooni võrrand oleiinhappe hüdrogeenimise kohta (oleiinhappe molekul liidab 2 vesiniku aatomit). Milline hape saadakse sejuures ja kuidas teda nimetatakse?
5. Kuidas reageerib oleiinhape a) broomiveega, b) naatriumhüdrokksiidi lahusega? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
6. Mitu grammi 10%-list naatriumhüdrokksiidi lahust kulub 100 g palmitiinhappe neutraliseerimiseks?
7. Mitu milliliitrit 2 n kaaliumhüdrokksiidi lahust kulub 50 g steariinhappe neutraliseerimiseks?
8. Võtta katseklaasi 1—2 ml päevalilleõli, lisada veidi broomivett ja loksutada. Millega seletada broomivee valastumist?

§ 4. KARBOKSÜÜLHAPETE HOMOLOOGILINE RIDA.

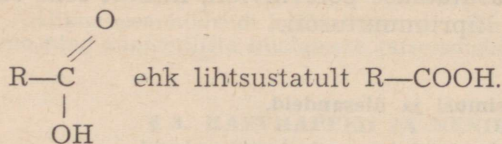
Aldehüüdide oksüdeerimisel moodustuvad karboksüülhapped. Aldehüüdid omakorda tekivad alkoholide oksüdeerimisel ning alkohole võib vaadelda kui osaliselt oksüdeerunud süsivesinikke. Seda seost näitab järgmine skeem:



Seega vastab igale süsivesinikule teatud alkohol, aldehüüd ja hape. Ajalooliselt on igale karboksüülhappele antud nimetus, milles peegeldub happe leiduvus looduses, saamisviis või mingi omadus. Nii näiteks sisaldub vöihapet ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) võis, palderjanhapet ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$) — palderjanijuurtes, sipelghapet (HCOOH) saadi 17. sajandil sipelgate eritistest jne. Käibel oleva nomenklatuuri kohaselt nimetatakse hapat vastava süsivesiniku järgi, millel on niisama palju süsiniku aatomeid kui happes, liites sellega sõna hape. Näiteks äädikhappes (CH_3COOH) on 2 süsiniku aatomit nagu etaaniski, tema ametlikuks nimetuseks on seepärast *e t a a n h a p e*; palderjanhappes ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$) on 5 süsiniku aatomit ja nimetuseks on *p e n t a a n h a p e*.

Kirjutades üksteise kõrvale ritta võrdse süsiniku aatomite arvuga küllastunud süsivesiniku, alkoholi, aldehüüdi ja happe molekuli valemid, saame tabeli 24 (lk. 156). Ka karboksüülhapped moodustavad homoloogilise rea.

Kuna kõik orgaanilised happed sisaldavad karboksüülrühma, siis võime neid avaldada järgmise üldvalemiga:



R on süsivesiniku radikaal. Kõige lihtsama happe sipelg- ehk metaanhappe (HCOOH) puhul on süsivesiniku radikaali asemel vesiniku aatom.

Tabel 24.

Süsivesinike, alkoholide, aldehyüdide ja hapete seos ning homoloogia.

Süsivesinikud	Alkoholid	Aldehyüdid	Happed
CH ₄ metaan	CH ₃ OH metanool (metüülalkohol)	HCHO metanaal (formaldehüüd)	HCOOH metaanhape (sipelghape)
C ₂ H ₆ etaan	C ₂ H ₅ OH etanool (etüülalkohol)	CH ₃ CHO etanaal (atseetaldehyüd)	CH ₃ COOH etaanhape (äädikhape)
C ₃ H ₈ propaan	C ₃ H ₇ OH propanool (propüül- alkohol)	C ₂ H ₅ CHO propanaal (propioon- aldehyüd)	C ₂ H ₅ COOH propaanhape (propioonhape)
C ₄ H ₁₀ butaan	C ₄ H ₉ OH butanool (butüülalkohol)	C ₃ H ₇ CHO butanaal (võihappe- aldehyüd)	C ₃ H ₇ COOH butaanhape (võihape)
C ₅ H ₁₂ pentaan	C ₅ H ₁₁ OH pentanool (amüülalkohol)	C ₄ H ₉ CHO pentanaal (palderjan- happealdehyüd)	C ₄ H ₉ COOH pentaanhape (palderjan- hape)

Hapete keemilised omadused on tingitud nende molekulides sisalduvatest karboksüülrühmadest. Eespool käsitletud hapete molekulis on üks karboksüülrühm ja seepärast nimetatakse neid ühealuselisteks. Karboksüülrühmade arvu järgi orgaani-

liste hapete molekulis jagatakse neid ühe-, kahe- või üldiselt mitmealuselisteks hapeteks.

Karboksüülhapete homoloogilise rea esimesed liikmed on terava lõhnaga vedelikud, mis segunevad hästi veega. Hapete homoloogilises reas molekulkaalu kasvuga lõhn, lahustuvus vees ja erikaal vähenevad, keemis- ja sulamispunktid aga kasvavad. Kõrgemad happed on ilma lõhnata ained, mis vees ei lahustu.

Karboksüülhapete lahustuvus vees on seotud nende molekulide ehitusega ja sõltub süsiniku aatomite arvust radikaalis ning karboksüülrühmade arvust. Mida rohkem karboksüülrühmi on molekulis, seda suurem on hapete lahustuvus vees; mida rohkem süsiniku aatomeid on radikaalis, seda väiksem on hapete lahustuvus vees. Ühealuselistest hapetest lahustuvad vees nende madalamad esindajad, näiteks sipelghape, äädikhape, propioonhape jt. Kõrgemad happed, näiteks palmitiinhape ($C_{15}H_{31}COOH$) ja steariinhape ($C_{17}H_{35}COOH$), on vees lahustumatud. Mitmealuselised happed lahustuvad vees paremini kui sama süsiniku aatomite arvuga ühealuselised happed.

Karboksüülhapetel on hapetele iseloomulikud omadused. Vees lahustuvate hapete toimel värvub lakmus punaseks. Nad reageerivad metallide, metalli oksiidide, aluste ja sooladega, tekitades karboksüülhapete soolasid. Kõige tugevamaks karboksüülhappeks on sipelghape. Molekulkaalu suurenemisega hapete keemiline aktiivsus väheneb.

Küllastunud ühealuseliste karboksüülhapete homoloogilise rea liikmete omadusi iseloomustab tabel 25.

Tabel 25.

Küllastunud ühealuseliste karboksüülhapete füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Sulamis- punkt	Keemis- punkt	Erikaal
Sipelghape	$HCOOH$	+ 8,3	101	1,232
Äädikhape	CH_3COOH	+16,6	118	1,049
Propioonhape	CH_3CH_2COOH ehk C_2H_5COOH	—20,7	141	0,9916
Võihape	$CH_3CH_2CH_2COOH$ ehk C_3H_7COOH	— 3,1	163	0,958
Palderjanhape	C_4H_9COOH	—34,5	186	0,938
Palmitiinhape	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ ehk $C_{15}H_{31}COOH$	+62,6	272	0,849
Steariinhape	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ehk $C_{17}H_{35}COOH$	+69,4	287	0,848

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas tuletatakse karboksüülhapete nimetusi?
2. Kuidas muutuvad karboksüülhapete omadused homoloogilises reas?
3. Millest oleneb karboksüülhapete aluselisisus?
4. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$;
 - b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;
 - c) $\text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}$.
5. Mitu liitrit vesinikku eraldub 3 g kaltsiumi reageerimisel 100 g äädikhappega?
6. Mitu grammi kristallsoodat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kulub 10 g 3%-lise äädikhappe lahuse neutraliseerimiseks?
7. 10 g sipelghappe lahuse neutraliseerimiseks kulus 7,5 ml 0,1 n naatriumhüdrosiidi lahust. Mitme protsendiline oli sipelghappe lahus?
8. Mitu liitrit metanaali (normaaltingimustel) on vaja 100 g sipelghappe saamiseks?
9. Mitu liitrit süsinikdioksiidi eraldub 50 g tehnilise magneesiumkarbonaadi reageerimisel äädikhappega, kui tehniline magneesiumkarbonaat sisaldab 65% MgCO_3 ?
10. Valati kokku 10 g 10%-list äädikhapet ja 20 g 5%-list naatriumhüdrosiidi lahust. Millist ainet on võetud liiaga?
11. Mitu grammi äädikhapet on võimalik saada 100 g naatriumatsetaadi (veevaba) reageerimisel väävelhappega?
12. Mitu grammi äädikhapet on võimalik saada ühest liitrist atsetüleenist teoreetiliselt?
13. 100 g 5%-list etanooli lahust kääris täielikult äädikhappeks. Mitme protsendiline äädikhappe lahus moodustus seejuures?
14. Mitu grammi metanaali kulub 50 g sipelghappe saamiseks, kui kaod on 10%?

IX PEATÜKK

ESTRID. RASVAD.

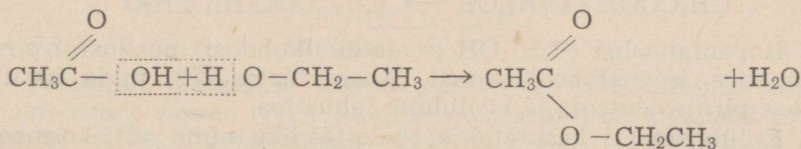
Keemiliste reaktsioonide abil võib süsivesinikest saada alkohole, aldehüüde ja happeid. Tuntakse veel hapnikku sisaldavaid orgaanilisi aineid, mis võivad tekkida alkoholide ja karboksüülhapete omavahelisel reageerimisel. Sellisteks ühenditeks on estrid.

§ 1. ESTRID.

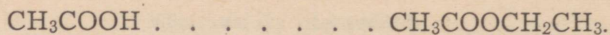
1. Estrite saamine ja nende molekulide ehitus.

Katse 1. Võtame katseklaasi umbes 1 ml kontsentreeritud äädikhapet, niisama palju etanooli ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segame, soojendame lahust keemiseni ja kallame siis suuremasse keeduklaasi, milles on külm vesi. Tutvume lahuse lõhnaga.

Üheks hapetele iseloomulikuks omaduseks on nende reageerimine alkoholidega, mille juures eraldub vesi ja tekib uus aine ester. Äädikhappe ja etanooli vahelise reaktsiooni võrrandi võime kirjutada järgmiselt:



Väävelhape on reaktsioonil katalüsaatoriks. Äädikhappe reageerimisel etanooliga moodustub äädikhappeetüülester ehk etüülatsetaat. Äädikhappeetülestrit võiksime käsitleda kui äädikhappe soola, kus karboksüülrühma vesinik on asendunud süsivesiniku radikaaliga:



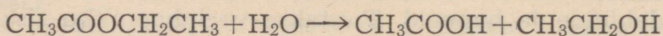
Kuna äädikhape soolasid nimetatakse atsetaatideks ja radikaaliks on etüülradikaal, siis nimetataksegi seda estrit etüülatsetaadiks.

Estri tekkimise reaktsiooni nimetatakse esterifitseerimiseks.

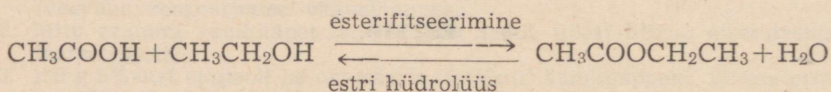
Estrid on karboksüülhapete derivaadid, milles karboksüülrühma vesiniku aatom on asendunud süsivesiniku radikaaliga.

2. Estrite omadused ja kasutamine.

Estrid on vähepüsivad ühendid. Hapete, aluste ja isegi vee toimel lagunevad nad tagasi karboksüülhappeks ja alkoholiks:



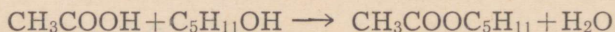
Estri tekkimisele vastupidist reaktsiooni nimetatakse estri hüdroolüüsiks. Seega kulgeb kaks vastupidist reaktsiooni: estri tekkimine ja estri hüdroolüüs:



Antud juhul on tegemist pöörduva reaktsiooniga. Olenevalt tingimustest kulgeb reaktsioon kas estri tekkimise või estri lagunemise (hüdroolüüsi) suunas.

Estrid on kas vedelad või tahked ained. Nad on veest kergemad. Estrid on head lahustid. Paljudel karboksüülhapete estritel on meeldiv lõhn. Neid leidub looduses paljudes taimedes. Lillede, puuviljade ning marjade aroom on tingitud eeterlikest õlidest, mille üheks koostisosaks on estrid.

Kondiitritööstuses, limonaaditehastes jm. kasutatavaid puuviljaessentse toodetakse peamiselt alkoholidest ja hapetest. Näiteks:



Isopentanoolist ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ isoamüülalkoholist) moodustub pirni-lõhnaline isopentanoolatsetaat (isoamüülatsetaat), mida kasutatakse pirniessentsina ja tselluloidi lahustina.

Etüülatsetaati kasutatakse tualettäädika nime all kosmeetikas ja lahustina. Võihapeetüülestrit kasutatakse ananassiessentsina.

Mitmesugustes taimeosades (õites, viljades, lehtedes, juurtes) sisalduvaid eeterlikke õlisid eraldatakse taimede vastavatest osadest järgmiselt: 1) lihtsal pressimisel (näiteks sidruniõli valmistamine), 2) taimeosade ekstraheerimisel vastavate lahustitega, mil-

les eeterlikud õlid hästi lahustuvad (näiteks roosiõli), 3) veeauruga destilleerimisel eeterlikud õlid lenduvad koos veeauruga (tärpentiiniõli).

Küsimusi ja ülesandeid.

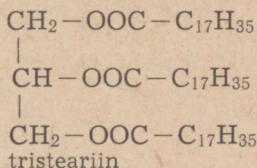
1. Mida nimetatakse estriteks ja kuidas tuletatakse nende nimetusi?
2. Mida nimetatakse a) esterifitseerimiseks, b) estri hüdrolyüsiks?
3. Milleks kasutatakse estreid?
4. Kirjutada keemilised võrrandid a) pentüülatsetaadi, b) võihappeetüülestri, c) sipelghappemetüülestri, d) metüülatsetaadi tekkimise kohta.
5. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 a) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$;
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.
6. Kirjutada reaktsiooni võrrandid etüülatsetaadi saamise kohta, lähtudes etaanist.
7. Mitu grammi võihappeetüülestri tuleb lahustada 100 ml etanoolis (erikaal 0,8), et saada 1,5%-list lahust (ananassiessentsi)?
8. 10 ml etüülatsetaati (erikaal 0,9) lahustati 200 ml etanoolis (erikaal 0,8). Mitme protsendiline on saadud lahus?
9. Mitu grammi etanooli ja äädikhapet võiks saada 100 g etüülatsetaadi täielikul hüdrolyüsil?
10. Arvutada, kui palju 80%-list äädikhapet ja 94%-list etanooli kulub 4,4 g etüülatsetaadi saamiseks.

§ 2. RASVAD.

1. Rasvade koostis.

Rasvad ehk glütseriidid on glütseriini ja rasvhapete estrid.

Looma- ja taimerasvad on peamiselt palmitiin-, steariin- ja oleiinhappe ning glütseriini estrid. Kui rasvhappeks on steariinhape, siis võime rasva struktuurivalemi kirjutada järgmiselt:



Päritolult jaotatakse rasvad loomseteks ja taimseteks. Maismaalomade rasvad (veise-, lamba- ja searasv) on tavalistel tingimustel tahked, mereloomade rasvad (hülge- ja vaalarasv) aga vedelad.

Tripalmitiin ja tristeariin on tahked rasvad, trioleiin on aga vedelik. Mida rohkem on rasvas tristeariini, seda kõvem ta on (veise- ja lambarasv). Pehmes rasvas (sea- ja hanerasv) leidub seevastu rohkem trioleiini. Tavalistes tingimustes vedelaid rasvu nimetatakse õlideks.

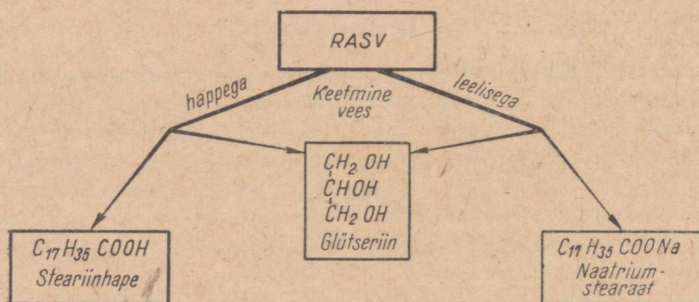
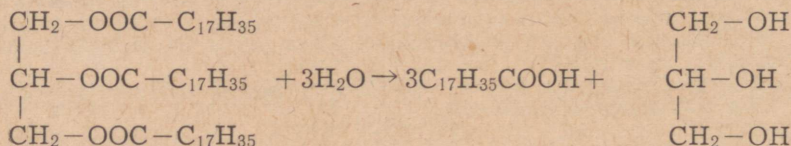
Kõik rasvad on veest kergemad ega lahustu selles, kuid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites, nagu bensiinis, eetris, tetra-
klorometaanis (CCl_4) jm.

Pikaajalisel säilitamisel omandavad rasvad valguse ja õhu
toimel ebameeldiva mörkja maitse ja lõhna, mis on tingitud ras-
vade koostisse kuuluvate küllastumata hapete oksüdeerumisest.

Looduslikele rasvadele omane spetsiifiline maitse, lõhn ja vär-
vus on tingitud neis sisalduvaist lisandeist. Nii on koorevõis veel
valke, piimasuhkrut, piimhapet, soolasid ja teisi lisaineid, mis
annavad talle aroomi, maitse ja värvuse.

2. Rasvade hüdrolüüs.

Rasvad (nagu kõik estrid) hüdrolüüsuvad rasvhapeteks ja
alkoholiks (glütseriiniks). Kuna rasvade hüdrolüüsil leelistega
saadakse seep, siis nimetatakse seda reaktsiooni tihti seebi sta-
miseks. Tristeariini hüdrolüüsireaktsiooni võrrand on järg-
mine:



Joonis 64. Rasvade töötlemise saadused.

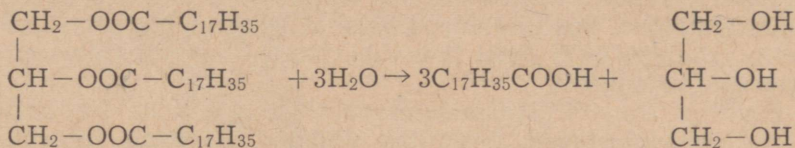
Hüdrolüüsireaktsioon toimub tavalistel tingimustel äärmiselt
aeglaselt, kuid katalüsaatorite (hapete või leeliste) juuresolekul
suureneb reaktsiooni kiirus tunduvalt. Selliste katalüsaatorite
hulka kuulub ka ferment lipaas, mida leidub inimese ja looma
peensoole mahlas.

Seedimisprotsessis lõhustuvad rasvad lipaasi toimel glütserii-
niks ja rasvhapeteks, mis kergesti imenduvad.

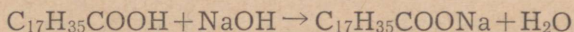
3. Seep.

Seebi valmistamise lähteaineks on rasvad või rasvhapped (steariinhape, palmitiinhape). Seebi saamiseks töödeldakse rasvu leelise- ga — naatrium- või kaaliumhüdroksiidiga. Seejuures rasvad lõhustuvad.

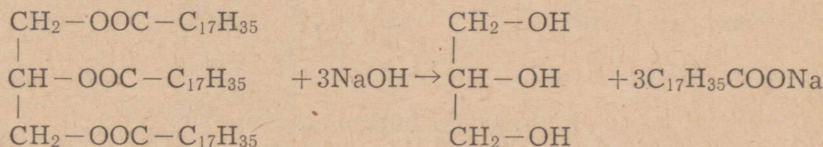
Lihtsustatult võib seebi teket kujutada kahes astmes. Esialgu rasv hüdrolyüsib glütseriiniks ja rasvhappeks:



Tekkinud rasvhape reageerib leelise- ga, moodustades rasvhappe naatriumisoola, mida nimetataksegi seebiks:



Tegelikult kulgevad need reaktsioonid üheaegselt, mida väljendatakse järgmise summaarse reaktsioonivõrrandiga:



Seepi valmistatakse mitmesugustest rasvadest. Selleks keedetakse rasvu naatriumhüdroksiidi vesilahusega, kuni moodustub ühtlane mass. Seebi eraldamiseks lisatakse keedusoola. Niisugust protsessi nimetatakse seebi väljasoolamiseks. Seejuures eraldub seebimassist kaks kihti: alumist kihti, mis sisaldab glütseriini, leelist ja naatriumkloriidi, nimetatakse s o o b a k s; ülemist kihti, mis on rasvhapete naatriumisoolade segu, nimetatakse s e e b i k s. Seep tardub, ta eraldatakse, segatakse erilistes seadmetes vajalike lisanditega (lõhnaainetega) ja vormitakse soovitava kujuga tük- kideks.

Glütseriini saadakse soobast destilleerimise abil.

Seebi valmistamiseks vajalikke rasvhappeid saab toota ka sünteetiliselt, näiteks parafiini hapendamisel. Sel viisil võib kokku hoida toidurasvu. Viimasel ajal on aga seepide asemel laialdaselt kasutama hakatud sünteetilisi pesemisvahendeid. Üheks seebi puuduseks on asjaolu, et kareda vee puhul seebi pesemisvõime langeb, sest moodustuvad vees lahustumatud rasvhapete kaltsiumi- ja magneesiumisoolad. Sel juhul kulub seepi rohkem, sest keskmiselt 30% seebist läheb vee pehmendamiseks. Sünteetiliste pesemisvahenditega saab hästi pesta aga ka karedas

vees ning isegi merevees. Eeliseks on veel pesemisvahendi väiksem kulu pesemisel ühe liitri vee kohta võrreldes seebiga. (Nii näiteks kulub pesupulbrit «Novost» ühe liitri vee kohta 4—8 g.) Pesemisel sünteetiliste pesemisvahenditega võib kasutada jaheadamat vett ning nad ei toimi kahjustavalt tekstiilkiudainetele.

Sünteetiliste pesemisvahendite tootmiseks kasutatakse odavaid, mittetoiduainelise päritoluga materjale — parafiini, naftatöötlemisgaase, põlevkiviõli jm.

1964. a. alustati Kohtla-Järvele sünteetiliste pesemisvahendite tsehhi ehitamist, kus toorainena hakatakse kasutama põlevkiviõli. Tsehh rahuldab 50% Balti liiduvabariikide sünteetiliste pesemisvahendite vajadusest.

Seebi ja sünteetiliste pesemisvahendite tootmist Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 26.

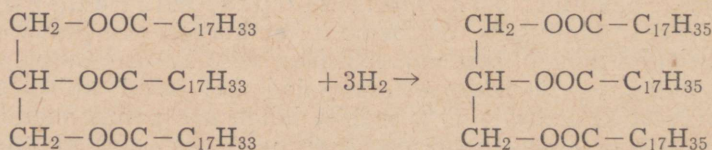
Pesemisvahendite tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.
168	700	1365	1800	2300

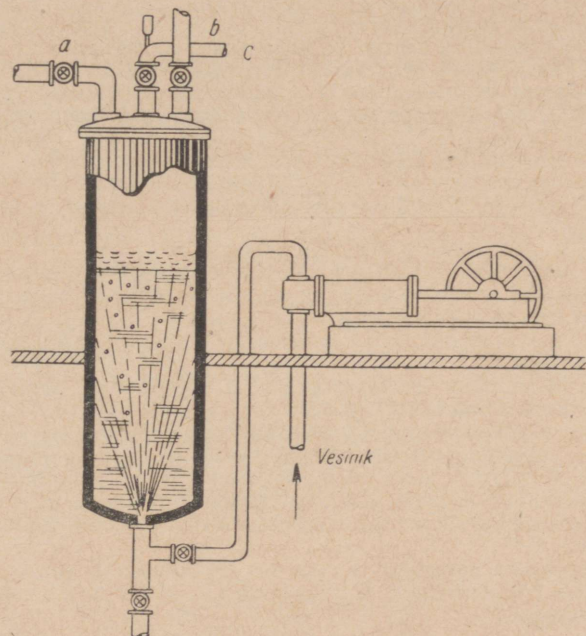
4. Rasvade hüdrogeenimine.

Tahkeid rasvu on sobivam kasutada toiduks kui õlisid. Nad on maitsvamad ja ei rikne nii kergesti. Seepärast vajab rahvamajandus tahkeid rasvu. Hüdrogeenimisega muudetakse vedelad rasvad (vaalarasv, taimeõlid) tahketeks. Selleks töödeldakse rasvu kõrgemal temperatuuril ja rõhul ning katalüsaatorite juuresolekul vesinikuga. Rasva koostisse kuuluvad küllastumata rasvhapped liidavad kaksiksideme juures vesiniku ja muutuvad küllastunud hapeteks.

Küllastumata rasvade (glütseriidide) hüdrogeenimine toimub spetsiaalsetes autoklaavides, mis täidetakse taimeõliga ja kus seda soojendatakse temperatuurini 190—220° C. Autoklaavidesse lisatakse katalüsaatorina hästi peenestatud niklit ja pumbatakse sealt läbi vesinikku (joonis 65). Protsessi tulemusena saadakse küllastunud glütseriid, näiteks:



Taimeõlid ja vedelad loomsed rasvad (hülge-, delfiini- ja vaalarasv) muutuvad hüdrogeenimisel tahkeks rasvaks — salomassiks. Hüdrogeenitud rasvadest saadakse glütseriini, steariini ja seepi, mõnedest sortidest aga ka toiduks kasutatavat margariini. Selleks lisatakse salomassile piima ja muid lisan-deid (soola, suhkrut, vitamiine, lõhna- ja maitseaineid).



Joonis 65. Rasvade hüdrogeenimise seade:

a — õli sisselasketoru; b — katalüsaatori juurdelisa-mise toru; c — liigse vesiniku äravoolu toru.

5. Rasvade tähtsus.

Rasvu kasutatakse peamiselt toiduainena. Rasvadel on valkude ja süsivesikutega (suhkur ja tärklis) võrreldes umbes kaks korda suurem toiteväärtus.

Peale selle kasutatakse rasvu seepi tootmisel. Õlisid kasuta-takse värnitsa, lakkide, arstimate (kalamaksaõli, riitsinusõli), kos-meetiliste kreemide ja määrdainete valmistamiseks. Suurt tähele-panu osutatakse tööstusliku toorainena kasutatava rasva asenda-misele mittetoiduainetega. See tähendab, et rasvhappeid, seepi ja glütseriini tuleb toota sünteetiliselt. Rasvhappeid saadakse parafiini töötlemisel, glütseriini aga propüleenist. Rasv kui toor-

aine asendatakse sel juhul nafta-, kivisöe- või põlevkivisaadustega. Keemiatehastes toodetavad sünteetilised ained, mis asendavad toidutoorainet, suurendavad niiviisi toiduainete ressursse meie maal.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida kujutavad endast rasvad?
2. Missugused rasvad on tahked ja missugused on vedelad?
3. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste estrite tekkimise kohta:
a) etüülatsetaat, b) tristeariin, c) tripalmitiin, d) trioleiin.
4. Millest on tingitud rasvadele iseloomulikud omadused (maitse, lõhn, värvus)?
5. Kirjutada tripalmitiini hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.
6. Kuidas keedetakse seepi?
7. Milles seisnevad sünteetiliste pesemisvahendite eelised, võrreldes tavallise seebiga?
8. Milleks ja kuidas rasvu hüdrogeenitakse?
9. Kas seepi võib keeta alumiiniumkatlas? Põhjendada vastust.
10. Mitme grammi steariinhappe reageerimisel glütseriiniga võib saada
a) 50 g, b) 0,5 mooli tristeariini?
11. Mitu kilogrammi tripalmitiini moodustub 4 kg glütseriini reageerimisel palmitiinhappega?
12. Trioleiini hüdrolüüsil moodustus 4,6 kg glütseriini. Mitu kilogrammi trioleiini hüdrolüüs?
13. Tristeariini töötlemisel naatriumhüdrosiidiga moodustus 9,2 kg glütseriini. Mitu kilogrammi naatriumhüdrosiidi reageeris seejuures?
14. Kui palju glütseriini oleks võimalik saada 25 kg tripalmitiini reageerimisel naatriumhüdrosiidiga, kui tripalmitiin sisaldab 4% lisandeid?
15. Mitu kilogrammi tristeariini on võimalik saada 25 kg trioleiini hüdrogeenimisel?
16. Mitu kilogrammi vesinikku kulub 100 kg trioleiini hüdrogeenimiseks, mis sisaldab 5% lisandeid? Kui suur oleks selle vesiniku ruumala normaaltingimustel?

§ 3. KUIVAVAD JA MITTEKUIVAVAD ÕLID.

Õlid (vedelad rasvad) sisaldavad küllastumata rasvhapete glütseriide ning võivad teatud tingimustel liita vesinikku ja moodustada tahkeid rasvu. Hüdrogeenimisprotsessil liitub rasvhappe radikaali iga kaksiksideme juurde kaks vesiniku aatomit. Nii moodustub küllastumata ühendeist küllastunud ühend. Analoomiliselt vesiniku liitumisele võib küllastumata ühend, tingituna kaksiksidemete olemasolust, ühineda ka hapnikuga. Kui mingile pinnale kanda õhukese kihina näiteks linaseemneõli (linaseemneõli kujutab endast küllastumata rasvhapete ja glütseriini estrit) ja jätta see õhu kätte, siis liidavad rasvhapped aeglaselt õhust hapnikku, kusjuures eseme pinnale moodustub läbipaistev lakitaoline kelm. Kõrvuti oksüdeerumisprotsessidega kulgevad siin ka polümerisatsiooniprotsessid. Kokku nimetatakse neid protsesse õlide kuivamiseks. Olenevalt kuivamise kiirusest jaota-

takse õlid: 1) kuivavateks, 2) poolkuivavateks ja 3) mittekuivavateks õlideks.

Kuivavad õlid sisaldavad peamiselt niisuguseid rasvhappeid, mille molekulides on 2—3 kaksiksidet. Nii on linaseemneõli koostisse kuuluvatest hapetest 90% küllastumata happed. Poolkuivavateks õlideks on soja-, päevalille- ja puuvillaõli, mis sisaldavad umbes 70—80% küllastumata happed. Poolkuivavad õlid kuivavad palju aeglasemalt kui kuivavad õlid, seepärast kasutatakse neid ainult koos kuivavate õlidega. Mittekuivavate õlide hulka kuuluvad riitsinus- ehk kastoorõli ja kookosõli.

Taimedest saadakse õlisid peamiselt pressimise või ekstraheerimise abil. Taimeosi, millest õli on välja pressitud, kasutatakse loomatoiduna õlikookide nimetuse all.

Kuivavaid õlisid kasutatakse õlivärvide valmistamiseks. Selleks segatakse õli mõne värvipigmentiga ehk, nagu rahvapärased väljendatakse, värvimullaga. Värvipigmentidena kasutatakse tsinkvalget (ZnO), ookrit (Fe_2O_3), tahma, alumiiniumvärvi (metalne alumiinium) jne. Õlivärv on mõne tolmepeene pigmendi suspensioon linaseemneõlis.

Sageli kulub ka kuivavate õlide ja nendest valmistatud õlivärvide kuivamiseks 6—8 päeva. Et kuivamisprotsessi kiirendada, selleks lisatakse õlile erilisi katalüsaatoreid — sikatiive. Sikatiividena kasutatakse plii-, mangaani- ja koobaltiühendeid. Kuivavat õli sikatiiviga keetes saadakse värvi viimasele värvipigmenti lisamisel saadakse kiiresti kuivav õlivärv.

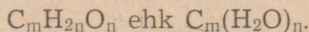
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milles seisneb õlide kuivamisprotsess?
2. Mille poolest a) sarnaneb, b) erineb õlide kuivamisprotsess hüdrogeenimisprotsessist?
3. Mis on a) kuivavad, b) poolkuivavad, c) mittekuivavad õlid?
4. Mis on a) õlivärv, b) sikatiiv, c) värnits, d) värvipigment?
5. Õlide ja küllastumata rasvhapete küllastumatust (s. t. kaksiksidemete sisaldust) võib määrata kindlaks reageerimisel broomiga. Mitu grammi broomi reageerib 100 g trioleiiniga?
6. Nimetada lahusteid, mida saaks kasutada taimedest õli ekstraheerimiseks.
7. Võtta kolbi 10 ml 20%-list KOH lahust, 10 ml etanooli ja 3—4 g rasva. Soojendada kolbi asbestvõrgul, segades samaaegselt klaaspulgaga, kuni kolvi sisu muutub ühtlaseks. Valada siis lahuse keeduklaasi, milles on 25 ml küllastunud naatriumkloriidi lahust. Kuna seep on viimases lahustumatu ning kerkib lahuse pinnale, siis koguda seep lahusest ja pressida riidetüki vahel kokku.

SÜSIVESIKUD.

Süsivesikud on looduses võrdlemisi levinud ja inimese elus väga tähtsat osa etendavad ained. Süsivesikute hulka kuuluvad näiteks viinamarjasuhkur, peedi- ehk roosuhkur, tärklis, tselluloos.

Süsivesikud sisaldavad süsinikku, vesinikku ja hapnikku. Nad on oma nimetuse saanud sellest, et vesiniku ja hapniku aatomite suhe on neis sama nagu vees. Süsivesikute koostist võib seega avaldada üldvalemiga:

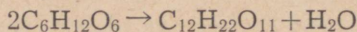


Hiljem leiti küll aineid, mis omaduste poolest kuuluvad süsivesikute hulka, kuid mille koostis ei vasta aga täpselt valemile $C_mH_{2n}O_n$. Sellest hoolimata on nimetus süsivesikud säilinud ja üldvalem $C_mH_{2n}O_n$ on kehtiv süsivesikute enamiku kohta. Seejuures m ja n arvulised väärtused on sageli ühesugused ($C_mH_{2m}O_m$).

Süsivesikud jagunevad kolme suurde rühma: 1) monosahhariidid (monoosid) ehk lihtsuhkrud, 2) disahhariidid (bioosid), 3) polüsahhariidid (polüoosid) ehk lihtsuhkrud.

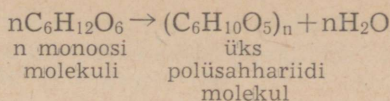
Monosahhariidides on süsiniku aatomeid vähe, tavaliselt 5 või 6. Tähtsaimaks monosahhariidiks on viinamarjasuhkur ehk glükoos, mis sisaldab 6 süsiniku aatomit — $C_6H_{12}O_6$.

Monosahhariidide molekulid võivad teatud tingimustel liituda üksteisega suuremateks molekulideks. Nii näiteks eraldub kahe monosahhariidi molekuli liitumisel üks molekul vett ja tekib uus süsivesik — disahhariid:



Disahhariidide hulka kuuluvad näiteks roo- ehk peedisuhkur (sahharoos), piimasuhkur (laktoos) ja mitmed teised ained.

Enam kui kahe monosahhariidi molekuli liitumisel ja vee molekulide eraldumisel tekivad juba keerukama koostisega süsivesikud — polüsahhariidid:



Polüsahhariidid on tärkis, tselluloos ja mitmed teised ained.

§ 1. GLÜKOOS EHK VIINAMARJASUHKUR.

Glükoosi ehk viinamarjasuhkrut leidub mees, paljudes puu- ja juurviljades, eriti rohkesti aga viinamarjades, millest tuleneb ka tema nimetus. Peale selle leidub teda ka veres.

1. Glükoosi molekuli ehitus.

Keemilise analüüsiga selgitati, et glükoosi molekuli koostisse kuulub 6 süsiniku, 12 vesiniku ja 6 hapniku aatomit. Seega tuleb kirjutada glükoosi molekulivalemiks $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Valemi võime kirjutada ka teisel kujul: $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$.

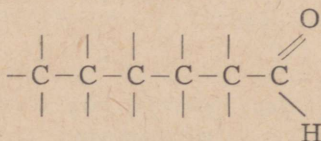
Glükoosi molekuli ehitust selgitavad järgmised katsed.

Katse 1. Võtame katseklaasi umbes 1 ml vasksulfaadi lahust ja lisame 2—3 ml leelise lahust. Tekkinud vask(II)hüdrosiidi sademele lisame 4—5 ml glükoosi lahust ja loksutame katseklaasi sisu. Lahuse värvus muutub intensiivselt siniseks.

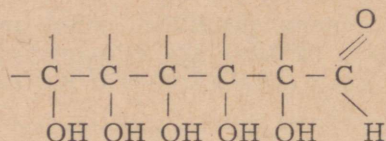
Selles reaktsioonis reageerib glükoos vask(II)hüdrosiidiga analoogiliselt glütseriiniga. Glükoosil on mitmealuse lise alkoholi omadused.

Katse 2. Võtame puhtasse katseklaasi 3—4 ml 2—3% -list hõbenitraadi lahust, niisama palju 10% -list ammoniaagi vesilahust (kuni esialgselt tekkiva sademe lahustumiseni), mõned tilgad naatriumhüdrosiidi lahust ja 1—2 ml 5% -list glükoosi lahust. Segame lahust loksutades ja asetame siis katseklaasi suuremasse keeduklaasi, milles on kuum (60—80°C) vesi. Mõne minuti pärast moodustub katseklaasi seintele hõbedakiht (hõbepeegli reaktsioon).

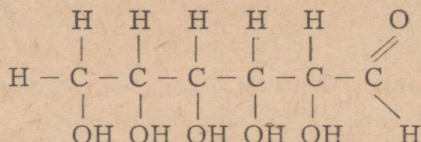
Kuna hõbepeegli reaktsioon on iseloomulik aldehüüdidele, siis peab glükoosi molekul sisaldama aldehüüdrühma. Arvestades, et glükoosi molekuli koostisse kuuluvad kuus süsiniku aatomit moodustavad hargnemata ahela ja et aldehüüdrühmal ($-\text{CHO}$) on ainult üks vaba valents, siis peab ta asetsema süsiniku aatomite ahela otsas:



Katsest 1 võime järeldada, et glükoos on mitmealuseline alkohol, seega peab ta sisaldama hüdroksüülrühmi ($-\text{OH}$). Et ühe süsiniku aatomi juures võib olla ainult üks hüdroksüülrühm ja üldse saab glükoosi molekulis olla ainult viis hüdroksüülrühma (glükoosi molekuli koostisse kuulub kuus hapniku aatomit, neist üks on aldehyüdrühmas, ülejäänud viis hapniku aatomit kuuluvad viide hüdroksüülrühma). Aatomite järjestust glükoosi molekulis võime siis väljendada järgmiselt:



Süsiniku aatomite vabad valentsid on küllastunud vesiniku aatomitega. Glükoosi molekulil on seega järgmine struktuurivalem:

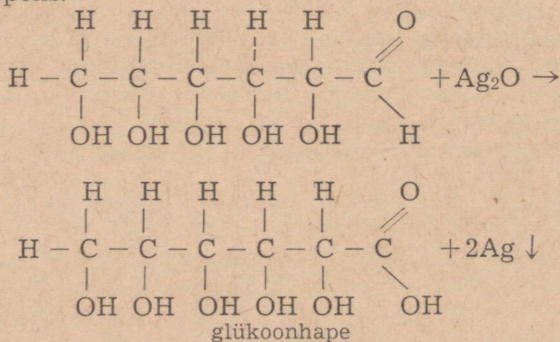


Valemist nähtub, et glükoos on samaaegselt nii alkohol kui ka aldehyüd, s. t. ta on aldehyüdalkohol.

2. Glükoosi omadused.

Glükoos on magusa maitsega vees lahustuv valge kristalne aine. Ta ei ole küll nii magus kui peedi- ehk roosuhkur.

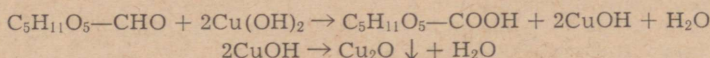
Glükoosi molekul sisaldab viis hüdroksüül- ja ühe aldehyüdrühma, seega on tal nii mitmealuselise alkoholi kui ka aldehyüdi omadused. Hõbepeegli reaktsiooni puhul oksüdeerub glükoos glükoonhappeks:



Hõbepeegli reaktsiooni kasutatakse tihti glükoosi tõestamisel. Selleks võib kasutada aga ka järgmist katset. (Mõlemad katsed tõestavad aldehüüdrühma.)

Katse 3. Võtame katseklaasi mõned tilgad lahjendatud vask-sulfaadi lahust, niisama palju lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust ja lisame tekkinud vask(II)hüdroksiidile 3—4 ml 10%-list glükoosi lahust. Soojendame. Reaktsioonil moodustub punaka värvusega aine — vask(I)oksiid.

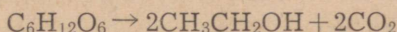
Kirjutades glükoosi molekuli valemi lihtsustatult $C_5H_{11}O_5-CHO$, saame järgmised keemilised võrrandid:



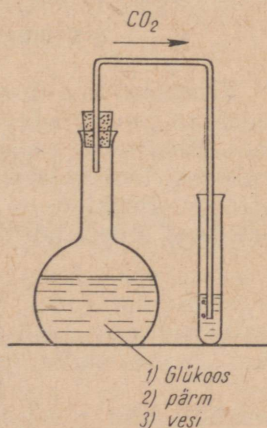
Glükoosile on iseloomulik fermentatiivne käärimine.

Katse 4. Võtame kolbi umbes 100 g vett, lahustame selles 20 g glükoosi ja lisame 3—5 g pärmi. Segame ja suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Gaasijuhtetoru teise otsa asetame lubjaveega täidetud katseklaasi (joonis 66).

Pärmiseente elutegevuse tagajärjel hakkab glükoosi lahus käärima ja laguneb etanooliks ning süsinikdioksiidiks:



Laseme käärimisprotsessil mõned päevad kulgeda, seejuures eralduva süsinikdioksiidi mõjul muutub lubjavesi häguseks. Kui süsinikdioksiidi eraldumine lakkab, destilleerime alkoholi segust üle, kogudes fraktsiooni, mis keeb temperatuuri 75—90°C piires.



Joonis 66. Glükoosi käärimine.

3. Glükoosi kasutamine.

Glükoosi kõrge toiteväärtuse tõttu kasutatakse seda mitmesuguste haiguste ravil, tekstiili värvimisel ja peeglite valmistamisel. Glükoosi sisaldavat tärgklissiirupit kasutatakse toiduainete ja kondiitritööstuses marmelaadi, karamelli ja küpsiste tootmiseks.

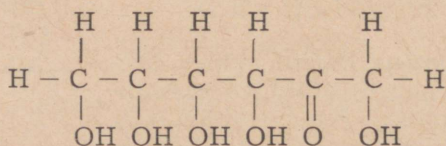
Glükoosi saadakse tärgklise $(C_6H_{10}O_5)_n$ hüdrolüüsil. Selleks keedetakse tärgklis lahjendatud väävelhappega rõhu all. Lähemalt käsitleme seda saamisviisi tärgklise omadustega tutvumisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millest tuleneb nimetus süsivesikud ja missugune on enamiku süsivesikute üldvalem?
2. Kuidas saab tõestada glükoosi molekuli ehitust?
3. Millised on glükoosi a) füüsikalised, b) keemilised omadused?
4. Kuidas saadakse ja milleks kasutatakse glükoosi?
5. Mitu grammi glükoosi kulub 2,32 g hõbeoksiidi taandamiseks?
6. Mitu mooli hõbeoksiidi kulub 0,5 mooli glükoosi oksüdeerimiseks?
7. Mitu grammi glükoonhapet tekib 10 g glükoosi oksüdeerimisel?
8. Arvutada süsiniku, vesiniku ja hapniku protsendiline sisaldus glükoosis.
9. Mitme grammi glükoosi käärimisel võib saada 69 g etanooli?
10. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 100 g glükoosi käärimisel?
11. Mitu grammi etanooli võib tekkida katse 4 puhul (vt. lk. 171), kui glükoos käärib täielikult?
12. Mitu grammi hõbeoksiidi kulub reaktsioonil 100 ml 0,1%-lise glükoosi lahusega (lahuse erikaal on 1,0)?
13. Mitu grammi glükoonhapet moodustub 50 ml 0,2 m glükoosi lahuse oksüdeerimisel?

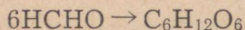
§ 2. FRUKTOOS EHK PUUVILJASUHKUR.

Fruktoosi leidub rikkalikult mees, samuti peaaegu kõigis marjades ja puuviljades. Ta on kristalne aine, mis lahustub hästi vees. Peedi- ehk roosuhkrust on ta ligi kaks korda magusam. Kuna fruktoosi molekulivalem on samuti $C_6H_{12}O_6$, siis on ta glükoosi isomeer. Fruktoos ei anna hõbepeegli reaktsiooni, järelikult ei sisalda ta aldehyüdrühma. Tema struktuurivalem on järgmine:



Fruktoos erineb glükoosist selle poolest, et ta sisaldab karboonylühma $=CO$; glükoos sisaldab aga aldehyüdrühma $-CHO$.

Esimese kunstliku suhkru valemiga $C_6H_{12}O_6$ sünteesis metaanalit 1861. a. A. Butlerov. Ta käsitles metanaali lubjapiimaga, kusjuures metanaali molekulid liitusid üksteisega, moodustades suhkru molekuli:



Sellel sünteesil oli erakordselt suur tähtsus, kuna ta aitas seletada protsesse, mille abil taimedes võivad moodustuda suhkrud, ning aitas lõplikult purustada vitalistide valetooria «elu jõust», mis valitses 19. sajandil orgaanilises keemias.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada glükoosi ja fruktoosi struktuurivalemid ning võrrelda neid omavahel. Miks peetakse glükoosi ja fruktoosi isomeerideks?
2. Milles seisneb kunstliku suhkru sünteesi tähtsus?
3. Mitu grammi suhkrut oleks võimalik valmistada 50 g formaliinist (40%-line lahus)?
4. Mitu milliliitrit 5%-list metanaali lahust (erikaal 1,01) reageeris, kui lahuses moodustus 5 g suhkrut?

§ 3. SAHHAROOS.

Sahharoosi tuntakse igapäevases elus peedi- ehk roosuhkru nimetuse all. Nimetused peedisuhkur ja roosuhkur on tuletatud sellest, kas suhkru saamise lähteaineks on suhkrupeet või suhkruroog.

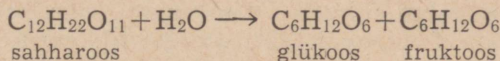
Sahharoos on taimeriigis väga levinud aine: koos glükoosiga leidub teda taimede lehtedes ja viljades. Suuremal määral leidub sahharoosi veel vahtra- ja kasemahlas ning maisis.

Sahharoosi molekulivalem on $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. Sahharoosi omadused.

Füüsikaliste omaduste poolest on sahharoos vees kergesti lahustuv magusa maitsega valge kristalne aine. Ta on glükoosist ligikaudu poolteist korda magusam. Ettevaatlikul soojendamisel sulab sahharoos temperatuuril $186^{\circ}C$ ning tardub jahtumisel nn. põletatud suhkruks. Sahharoosi soojendamisel sulamispunkti veidi kõrgemal temperatuuril värvub ta pruuniks mõrkja maitsega aineks, mida nimetatakse karamelliks.

Sahharoos on võimeline reageerima veega, s. t. hüdrolüüssuma. Seejuures lõhustub sahharoosi molekul pärast ühe vee molekuli liitmist kaheks: glükoosi ning selle isomeeri fruktoosi molekuliks:



Glükoosi ja fruktoosi segu nimetatakse invertsuhkruks.

Puhta veega hüdrolüüsib sahharoos väga aeglaselt (1500 aastat on tarvis selleks, et 50% antud sahharoosikogusest lõhustuks tavalisel temperatuuril). Sahharoosi hüdrolüüs aga kiireneb miljoneid kordi katalüsaatorite (lahjendatud hapete, eriti fermentide) toimel.

Katse 1. Võtame kahte katseklaasi 4—5 ml 2%-list sahharoosi lahust. Ühte katseklaasi lisame 3—4 tilka lahjendatud väävelhapet ja asetame siis mõlemad katseklaasid keeva veega täidetud

keeduklaasi. Keedame 10—15 minutit. Võtame katseklaasid veest ja laseme jahtuda. Lisame mõlemasse 1 ml lahjendatud naatriumhüdrokksiidi lahust, 2—3 tilka 5% -list vasksulfaadi lahust, segame ja soojendame. Selles katseklaasis, kus väävelhappe kui katalüsaatori juuresolekul oli kulgenud hüdrolüüsireaktsioon, moodustub punane vask(I)oksiidi sade (vt. § 1, Glükoos, katse 3), mis osutab, et lahus sisaldab glükoosi. Teises katseklaasis laguneb vask(II)hüdrokksiid vask(II)oksiidiks (musta värvusega) ja veeks.

Märkus. Väävelhappe asemel võib katalüsaatorina kasutada ka sülg (viimases sisaldub fermente), siis toimub reaktsioon toatemperatuuril ning kiiremini.

2. Peedisuhkru tootmine.

Suhkru valmistamine suhkrupeedidest toimub järgmiselt. Es-malt lõigatakse suhkrupeedid vastava lõikemasina abil õhukesteks viiludeks, mis seejärel asetatakse spetsiaalsetesse nõudesse — difuusoritesse, kus sooja vee abil kogu suhkur neist välja uhu-takse.

Esialgelt saadud suhkru lahus on tumeda värvusega ja sisal-dab palju lisandeid. Nende kõrvaldamiseks lisatakse kustutatud lupja, mille toimetel lisandid sadestuvad helvestena, sahharoos jääb aga lahusesse. Lubja ülejäägi kõrvaldamiseks juhitakse suhkru-mahlasse süsinikdioksiidi, mis kustutatud lubjaga reageerides moodustab vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi. Kaltsiumkarbo-naat sadestub helveste ja teiste hägu põhjustavate ainetega.

Suhkru lahus eraldatakse sademest filtreerimise teel, millele järgneb juba puhta lahuse kontsentreerimine spetsiaalsetes vaa-kuum-aurustajates suhkruksiirupiks. Vaakuum-aurustajates keeb vedelik tunduvalt madalamal temperatuuril kui tavalisel rõhul ning neis pole seetõttu karta suhkru pruunistumist.

Suhkruksiirupi jahtumisel tekivad suhkrukristallid, mis eral-datakse separaatori abil. Saadakse toorsuhkur, mis sisaldab ligi-kaudu 97% sahharoosi.

Puhastatud valge suhkru — rafinaadi saamiseks töödeldakse toorsuhkru lahust eelnevalt aktiivsöega, filtreeritakse seejärel ja aurustatakse. Sel viisil puhastatud ja kontsentreeritud suhkru-siirup valatakse vormidesse, kus ta kristalliseerub. Tahkunud suhkur kuivatatakse vaakuumkambrites.

Suhkur on suure tähtsusega toiduaine. Ta omastatakse orga-nismi poolt kiiresti ja kergesti. Magususe tõttu kasutatakse teda kondiitri- ja toiduainete tööstuses.

Sahharoos on hästi tuntud ja laialdaselt tarvitatav suhkur, mida toodetakse väga suurtes kogustes. NSV Liidus valmistatakse suhkrut eranditult suhkrupeedist, mis sisaldab 16—20% sahha-roosi (suhkruroos on 14—26%).

Suhkru tootmist Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 27.

Suhkru tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1962. a.	1965. a.
1363	2165	5433	7800	10 000

Võrdluseks märgime, et 1962. a. toodeti Kuubas 4,8 miljonit tonni ja Ameerika Ühendriikides 4,0 miljonit tonni suhkrut.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada sahharoosi leidumisest looduses ja omadustest, millel põhineb tema kasutamine.
2. Kuidas toodetakse peedisuhkrut?
3. Mitu grammi glükoosi ja fruktoosi võib saada 100 g sahharoosi täielikul hüdrolüüsil?
4. Mitu milliliitrit 20%-list sahharoosi lahust (erikaal 1,08) tuleb hüdrolüüsida 50 g glükoosi saamiseks?
5. Mitu grammi glükoosi ja fruktoosi võib saada 200 ml 50%-lise sahharoosi lahuse (erikaal 1,23) hüdrolüüsil, kui kadu on 6%?
6. Lähtudes sahharoosi hüdrolüüsireaktsiooni võrrandist, arvutada, mitme protsendi võrra glükoosi ja fruktoosi kaal on suurem sahharoosi kaalust?

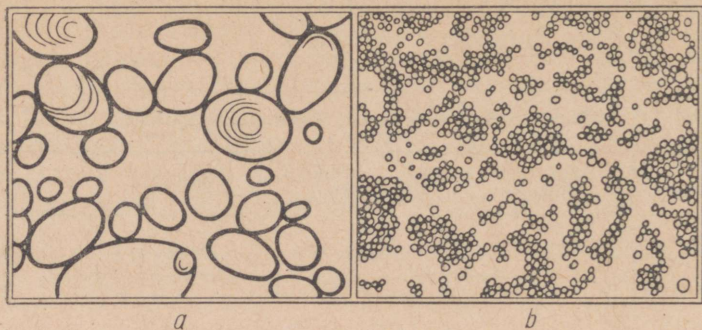
§ 4. TÄRKLIS.

Tärklis kuulub polüsahhariidide hulka. Ta esineb taimerakkudes terakestena, mille kuju ja suurus sõltuvad taimeliigist. Nii näiteks on riisi tärkliseterad väga väikesed, kartuli tärkliseterad aga suuremad ja kihilise ehitusega (joon. 67). Mikroskoobi abil on võimalik määrata tärklise päritolu.

Tärklis ladestub taimede seemnetes ja mugulates. Kartulimugulad sisaldavad ligikaudu 20% tärklist, riisiterad 75% ja nisuterad 65%. Ka rukki-, kaera-, maisi- ja teiste taimede terad sisaldavad 50—70% tärklist.

1. Tärklise molekuli ehitus.

Analüüsi andmete põhjal võib süsinikust, vesinikust ja hapnikust koosneva tärklise keemilist koostist avaldada valemiga $C_6H_{10}O_5$. Sellest valemist ei selgu aga veel tärklise molekuli ehitus ja molekulkaal. Teadlaste kauaaegsete uurimiste põhjal on kindlaks tehtud, et tärklise molekulid koosne-



Joonis 67. Tärkliseterad:
a — kartuli tärkliseterad; b — riisi tärkliseterad.

vad aatomirühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis omavahel on seostatud ahelateks. Nii-suguste aatomirühmade arv ühes molekulis ulatub tuhandetesse. Järelikult kuulub tärklis looduslike kõrgmolekulaarsete ainete hulka, mille molekul-kaal ulatub miljonini. Seepärast kasutatakse tärklise lihtsustatud valemit $(C_6H_{10}O_5)_n$, kus täht n pärast sulgusid tähistab sulgudes oleva aatomirühma suurt kordumiste arvu.

2. Tärklise omadused.

Tärklis on valge krudisev tahke aine. Külmas vees ta ei lahustu. Kuumas vees lahustudes moodustab ta kolloidlahuse, mis võib tarduda geeliks. Kolloidset tärklise lahust tuntakse tärkliskliistri nime all ja kasutatakse liimimiseks.

Katse 1. Võtame katseklaasi veidi tärklise lahust ja lisame paar tilka tugevasti lahjendatud joodi lahust. Lahus värvub siniseks. Soojendame. Seejuures värvus kaob, kuid jahtumisel taas-tub uuesti.

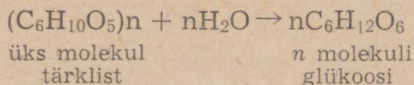
Tärklise reaktiiviks on jood. Vaba joodi reaktiiviks on aga omakorda tärklis.

Katse 2. Võtame keeduklaasi 25 ml 1%-list tärklise lahust ja lisame 10 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Asetame keeduklaasi statii vi külge kinnitatud asbestvõrgule ja hakkame lahust keetma. Iga 10 minuti järel võtame keeduklaasist pipetiga umbes 1 ml lahust ja lisame 1—2 tilka joodi lahust. Keetmist jätkame nii kaua, kuni lahus joodi toimet enam ei värvu.

Tärklis hüdrolüüsib hapete mõjul, liites seejuures vett. Hüdro-lüüsil tekib vees lahustumatust tärklisest algul veel lahustuv tärklis. Seejärel tekivad ikka vähem ja vähem keerukad ained — dekstriinid. Tärklise hüdrolüüsi lõppsaaduseks on glükoos. Seega toimub tärklise hüdrolüüs järk-järgult ja seda võib kuju-tada järgmise skeemi abil:

Tärklis $\longrightarrow$ lahustuv tärklis $\longrightarrow$ dekstriinid $\longrightarrow$ glükoos.

Võttes arvesse ainult lähteaine (tärklise) ja lõppsaaduse (glükoosi), võib tärklise hüdroolüüsi avaldada järgmise keemilise võrrandi abil:



Tärklise hüdroolüüsi avastas esimesena vene teadlane akadeemik K. Kirchhoff, kes tärklise soojendamisel väävelhappega sai glükoosi. Nimetatud menetlus leidis tööstuses kiiresti kasutamist siirupi ja glükoosi tootmisel.

Katse 3. Võtame keeduklaasi 25 ml 1%-list tärklise lahust ja lisame veidi sülje. Iga paari minuti järel võtame pipetiga umbes 1 ml lahust ja lisame sellele paar tilka joodi lahust. Reaktsioonil laseme kulgeda niikaua, kuni kogu tärklis on muutunud lihtsuhkruks.

Antud katsel muutub tärklis suhkruks süljes leiduva fermendi ptüaliini toimele. Võrreldes katseid 2 ja 3 võime järeldada, et ferment mõjub tärklise hüdroolüüsile palju kiiremini kui tugev mineraalhape ja seda veel madalama temperatuuri juures.

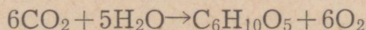
Toiduainetes sisalduv tärklis muutub osaliselt suhkruks juba suus, süljes oleva ptüaliini tõttu. Seepärast tunneme ka leiva küllaldaselt mälumisel, et ta muutub magusamaks.

3. Fotosüntees.

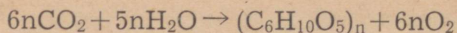
Tärklis tekib taimede rohelistes lehtedes. Tema olemasolu võib avastada valguses kasvavates rohelistes lehtedes. Kui aga asetada taim pimedasse, siis teatud aja pärast tärklis kaob lehtedest.

Taimedes tärklise tekkimise küsimuse selgitamisega on tihealt seotud orgaaniliste ainete süntees anorgaanilistest ainetest, sest taimelehtedes muunduvad anorgaanilised ained — süsinikdioksiid ja vesi — orgaaniliseks aineks — tärkliseks. See protsess toimub taimelehe rakkudes leiduvates klorofülliterakestes. Päikesevalguses seovad klorofüllil sisaldavad taimed õhust süsinikdioksiidi ja muudavad selle orgaanilisteks ühenditeks, eritades samal ajal vaba hapnikku.

Et kirjutada tärklise moodustumise summaarset reaktsiooni võrrandit süsinikdioksiidist ja veest, kirjutame algul võrrandi tärklise molekuli elementaarlüli $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ tekkimise kohta:



Kuna tärklise molekulis on niisuguste lülide arv suur, siis võime reaktsiooni võrrandi avaldada järgmiselt (n — lülide arv):

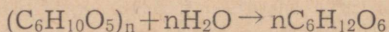


Nimetatud reaktsioon on vastupidine tärglise põlemisreaktsioonile ning on ühtlasi endotermiline.

Tärglise sünteesimiseks vajaliku energia saavad taimed päikeselt. Süsinikdioksiidi neelamist õhust roheliste taimede poolt ning orgaanilise aine tekkimist süsinikdioksiidist ja veest klorofüllil ning päikesevalguse abil nimetatakse fotosünteesiks. Fotosüntees on elu arenemise aluseks maakeral. Suuri teeneid fotosünteesi uurimisel on nõukogude teadlasel K. Timirjazevil, kes pühendas üle 50 aasta oma elust rohelise taimelehe saladuse uurimisele. Ta kirjutas: «Haljas leht või klorofüllil mikroskoopiline roheline terake on fookuseks, selleks täpiks maailma ruumis, kuhu ühelt poolt koondub päikesekiirte energia, teiselt poolt aga saavad alguse kõik eluavaldused Maa peal.» Tehti kindlaks, et taimed omastavad päikeseenergia mõjul ja klorofüllil olemasolul õhust süsinikdioksiidi, millest koos veega moodustub taimedes tärglis. Nii oli lahti mõtestatud üks looduse suurimaid protsesse, millega on seotud nii taime- kui ka loomariigi olemasolu.

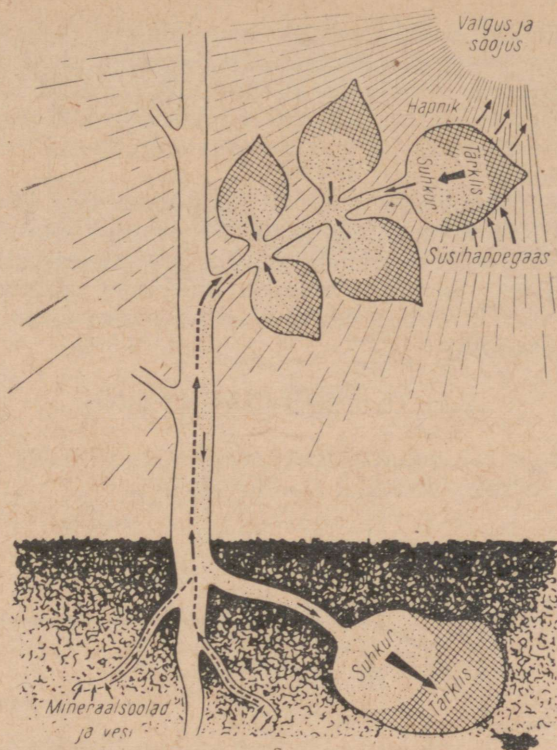
Pärast Timirjazevit on paljude maade teadlased püüdnud lahendada taimerakkude rohelise koostisosa — klorofüllil saladust. Klorofüllil molekul, mis koosneb umbes 140-st aatomist, sealhulgas süsiniku, vesiniku, lämmastiku, hapniku ja ühest magneesiumi aatomist, on väga keeruka ehitusega. Ainuke magneesiumi aatom on selleks keskuseks, mille ümber asetsevad teiste elementide aatomid, mis kõik kokku moodustavadki klorofüllil molekuli. Selles mõttes on klorofüllil molekulivalem sarnane veres sisalduva hemoglobiini molekulivalemiga, ainult et viimases on magneesiumi aatomi asemel raua aatom. Kuigi klorofüllil molekuli ehitus selgitati juba paarkümmend aastat tagasi, õnnestus tema süntees alles 1961. aastal.

Taimelehtedes sünteesitud tärglis hüdroolüüsib:



Seejuures moodustub vees ja taimemahlades lahustuv glükoos, mis liigub koos mahladega taime teistesse osadesse. Glükoos on lähteaineks mitmesuguste orgaaniliste ainete — valkude, rasvade jm. tekkimisel, mida taim kasutab energiaallikana või siis uute rakkude ja kudede moodustamisel. Glükoos võib muududa uuesti ka tärgliseks, mis ladestub varuna taimede mugulates, juurtes, seemnetes ja teistes taimeosades (joonis 68).

Põllult kogutav saak sõltub suurel määral fotosünteesist. Mida küllaldasemalt saavad taimed pinnasest vajalikke toiteelemente, seda kiiremini ja täielikumalt arenevad taime rohelised osad — lehed. Mida rohkem on taimedes aga klorofüllil, seda intensiivsemalt kulgevad süsivesikute, rasvade ja valkude moodustumise protsessid ning seda suurem on saak.



Joonis 68. Süsivesikute süntees ja ladestumine taimedes.

4. Tärklise saamine ja kasutamine.

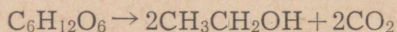
Tärklist saadakse kartulitest väga lihtsalt. Hästi pestud kartulid peenestatakse mehhaanilise riivi abil. Saadud kartulimassist eraldatakse tärklis sõeltel veega uhtumise teel. Seejuures lähevad külmas vees lahustumatud tärkliseterad oma väiksuse tõttu koos veega sõeltest läbi, rakkude seinad jäävad aga sõeltele. Uhtumisel saadud nn. tärklisepiimal lastakse anumates seista, kusjuures tärklis sadestub. Puhastatud ja kuivatatud tärklist nimetatakse tavaliselt kartulijahuks.

Tärklisest glükoosi valmistamiseks keedetakse tärklist mitu tundi koos lahjendatud väävelhappega autoklaavides. Hüdrolüüsi tõttu muutub tärklis osaliselt glükoosiks. Väävelhappe kõrvaldamiseks lisatakse lahusele kriiti, mis väävelhappega reageerides annab vees lahustumatu kaltsiumsulfaadi. Viimane eraldatakse filtrite abil, mille järel filtraat kontsentreeritakse. Seejuures saadakse veniv magus vedelik — tärklis- ehk kartulisiirup.

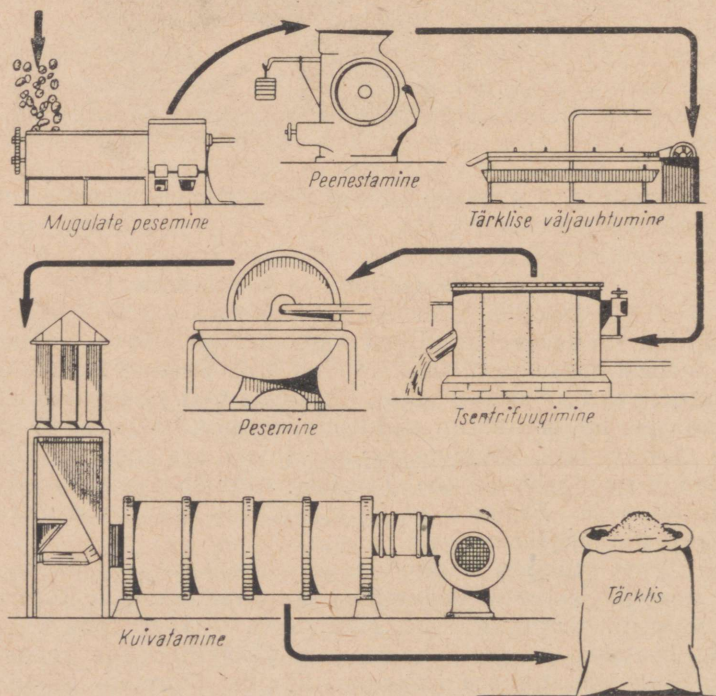
Peale glükoosi sisaldab siirup veel rohkesti dekstriine. Siirupit tarvitatakse keediste, kompvekkide, küpsiste jm. valmistamisel.

Tahke glükoosi saamiseks viiakse tärglise hüdrolüüs lõpuni. Nii saadakse enam glükoosi ja vähem dekstriine. Neutraliseeritud ja filtreeritud glükoosi lahus kontsentreeritakse glükoosi kristallide eraldumiseni.

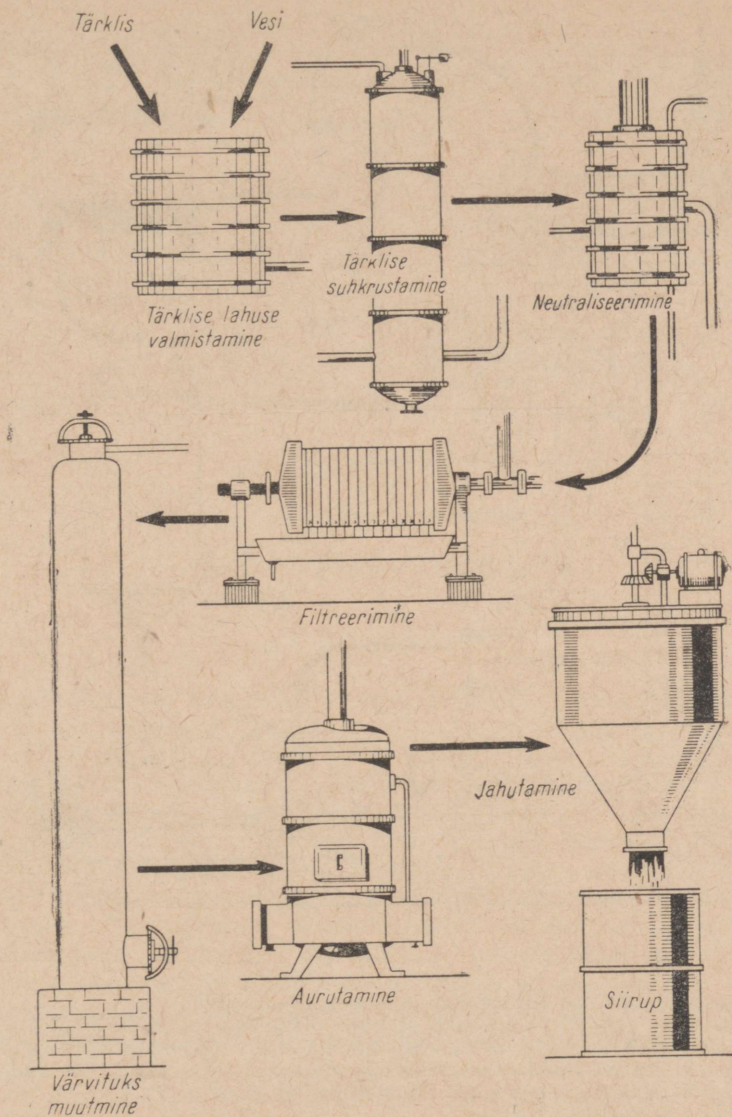
Tärglisest saadakse ka etanooli. Seejuures muudetakse tärglis algul fermentide toimet glükoosiks. Fermentid viiakse valmistatud segusse eriti selleks lisandatava linnase (kasvamäläinud odra-terad) koostises. Seejärel muutub tekkinud glükoos ferment sümaasi toimet, mida toodavad teatud pärmiseened, etanooliks ja süsinikdioksiidiks:



Tärglisel on rahvamajanduses suur tähtsus. Teda kasutatakse paljude ainete valmistamisel (joonis 72).



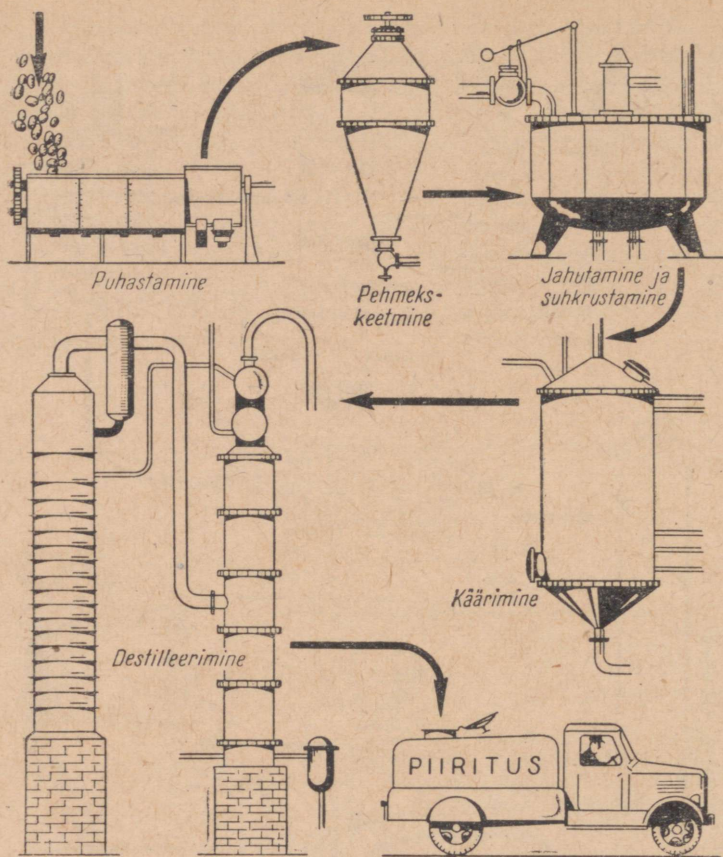
Joonis 69. Tärglise valmistamine kartulitest.



Joonis 70. Siirupivabriku skeem.

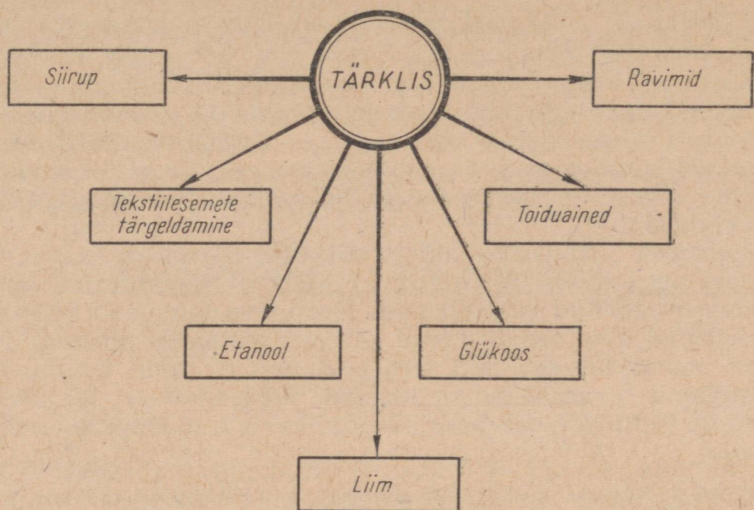
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas liigitatakse süsivesikuid?
2. Jutustada tärklise esinemisest looduses.
3. Missugune on tärklise molekuli ehitus?



Joonis 71. Etanooli (piirituse) tootmine kartulitest.

4. Nimetada tärklise füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
5. Missuguse reaktiivi abil saab tärklise olemasolu kindlaks määrata?
6. Kuidas saab tõestada, et tärklise hüdrolüüsil moodustub glükoos?
7. Mis on fotosüntees? Kirjutada summaarne reaktsiooni võrrand, mis kujutab tärklise teket süsinikdioksiidist ja veest.
8. Kuidas toodetakse tärklist?
9. Kuidas valmistatakse tärklisest a) siirupit, b) glükoosi, c) etanooli?
10. Mitu kilogrammi glükoosi on võimalik valmistada ühest tonnist kartulitest, mis sisaldavad 20% tärklist, kui kaod tootmisprotsessil on 10%?
11. Arvutada süsiniku, vesiniku ja hapniku kaaluvahekord tärklises.
12. Mitu liitrit süsinikdioksiidi kulub fotosünteesiprotsessil 100 g tärklise moodustumiseks?



Joonis 72. Tärklise kasutusalasid.

§ 5. TSELLULOOS.

Tselluloos on taimeriigis väga levinud. Temast koosnevad taimerakkude seinad. Nimetus tselluloos on tuletatud ladinakeelsest sõnast *cellula* — rakk.

Hügroskoopne vatt, puuvillased ja linased kangad ning paber koosnevad peamiselt tselluloosist. Looduses esineb tselluloos kõige puhtamal kujul puuvillas, mis sisaldab teda 90—95%. Okaspuu puidus on ligikaudu 50% tselluloosi, lehtpuudes aga veidi vähem.

Tselluloosi koostis avaldub sama valemiga mis tärkliselgi — $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ka tselluloos koosneb aatomirühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis on üksteisega järjestikku ühendatud, moodustades seega väga pikki ahelaid ehk nn. niitmolekule. Nende aatomirühmade arv on erineva päritoluga tselluloosidel erinev, kuid on keskmiselt kuni kümme tuhat. Tselluloosi molekulkaal võib küündida kuni kahekümne miljonini. Tselluloosi koostist avaldatakse lihtsustatud valemi $(C_6H_{10}O_5)_n$ ehk $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ abil. Viimases valemis avaldub katseliselt kindlakstehtud fakt, et igas $C_6H_{10}O_5$ rühmas on kolm hüdroksüülrühma.

1. Tselluloosi omadused.

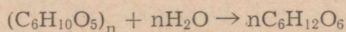
Tselluloos ei lahustu vees, orgaanilistes lahustites ega ka lahendatud hapetes ja leelistes. Kuigi tärklise ja tselluloosi valemeid kirjutatakse ühesugustena, on neil siiski erinevad omadused, tingi-

tuna tselluloosi suuremast molekulkaalust ja muudest struktuuri-
listest iseärasustest.

Katse 1. Võtame keeduklaasi 10—15 ml 25% -list ammoonium-
hüdrosiidi lahust ja lahustame selles umbes 1 g vaskhüdrosiid-
karbonaati (aluselist vaskkarbonaati) — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Saadud
tumesinist lahust nimetatakse vaskammoniaagi lahuseks.
Paneme lahusesse tükikese vatti ja segame klaaspulgaga, kuni
vatt «lahustub».

Tselluloos «lahustub» ainult vähestes lahustites, nagu vask-
ammoniaagi lahuses (Schweitzeri reaktiivis), tsinkkloriidi lahuses
ja kontsentreeritud väävelhappes. Seejuures toimuvad keemilised
reaktsioonid ning moodustuvad keeruka ehitusega ühendid. Nagu
varem märgitud, harilikul temperatuuril ei toimi tselluloosisse
lahjendatud happed ega ka leelised. Soojendamisel lahjendatud
hapetega tselluloos aga hüdrolüüsub, kusjuures lõppsaaduseks on
glükoos.

Katse 2. Võtame keeduklaasi umbes 1 g märjastatud saepuru, lisame
2—3 ml kontsentreeritud väävelhapet, 30—50 ml vett ja keedame 5—10
minutit. Pärast seda filtreerime osa kuuma lahust katseklaasi, neutralisee-
rime naatriumhüdrosiidi lahusega ja tõestame siis glükoosi olemasolu
lahuses (vt. katse 3 lk. 171). Hüdrolüüsireaktsiooni võime avaldada järgmise
keemilise võrrandina:



Kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappe seguga tööt-
lemisel muutub tselluloos nitrotselluloosiks. Viimast kasu-
tatakse kolloodiumi, tselluloidi ja püroksüliini valmistamisel.

Tselluloosil on rahvamajanduses väga suur tähtsus. Ta on lähte-
aineks paberi, kunstiidi, etanooli, glükoosi, lõhkeainete jm. toot-
misel.

Tselluloosi tootmise kasvu Nõukogude Liidus iseloomustavad
järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 28.

Tselluloosi tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1965. a.
41	529	2100	4800

2. Paberi tootmine.

Paberit valmistatakse tselluloosist, mida saadakse puidust kas
sulfit- või sulfaatmenetlusel. Sulfitmenetlusel töödeldakse puitu
kaltsiumvesiniksulfiti $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$ lahusega, sulfaatmenetlusel aga
naatriumhüdrosiidi ja naatriumsulfiidiga. Keetmisel lahustuvad
puidus olevad lisandid ja järele jääb tselluloos. Tselluloosist val-

mistatakse mitmesuguseid paberisorte. Odavate paberisortide saamiseks lisandatakse tselluloosile vähemal või suuremal määral peenestatud puitu, nn. puitmassi. Selline paber aga on puhtast tselluloosist valmistatud paberist tunduvalt nõrgem ning muutub seismisel, eriti valguse käes, kollaseks ja hapraks. Parimad paberisordid, näiteks rahapaber, valmistatakse kaltsudest.

Paberi tootmise kasvust Nõukogude Liidus annavad ülevaate järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 29.

Paberi tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.
269	812	2236	2900	3500

Meie vabariigi tselluloosi- ja paberitööstusesse kuulub viis ettevõtet: Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Pabrikombinaat, Kehra Tselluloosi- ja Pabrikombinaat, Tallinna Pabervabrik, Kohila Pabervabrik ja Räpina Pabervabrik. Eesti NSV paberitoodangust saame ülevaate järgmiste arvude põhjal (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 30.

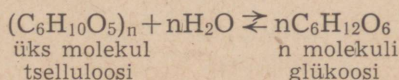
Paberi tootmise kasv Eesti NSV-s.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1961. a.	1965. a.
22,9	21,6	88,8	94,4	119

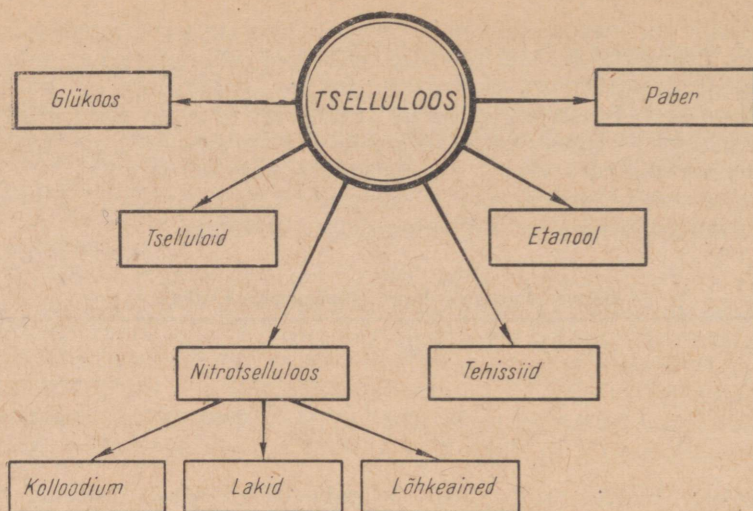
Katse 3. Võtame laiemasse keeduklaasi väävelhapet (ühe milliliitri vee kohta 4 ml kontsentreeritud väävelhapet) ja kastame sellesse 10—15 sekundiks tükikese filterpaberit. Pärast seda peseme filterpaberit veega, hiljem aga lahjendatud ammooniumhüdrokksiidi lahusega ja laseme kuivada.

Külma väävelhappe toimel tselluloos osaliselt hüdrolüüsib. Seepärast muutub ka filterpaberi pind siledamaks, tekib pärgamentpaber. Pärgamentpaber on tugevam, vastupidavam ja veekindlam kui harilik paber.

Eespool märkisime, et tselluloosi keetmisel lahjendatud hapelega ta hüdrolüüsib, kusjuures moodustub glükoos:



Nimetatud reaktsioon on analoogiline tärglise hüdrolüüsiga. Tselluloosi hüdrolüüsi viiakse läbi suurtööstuslikult ning seejuu-



Joonis 73. Tselluloosi kasutusalasid.

res saadavat glükoosi kasutatakse kas etanooli valmistamiseks või loomasöödana.

Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaadis kasutatakse tselluloosi keetmise jääkvett, mis sisaldab glükoosi, söödapärmi tootmiseks.

Vaatleme nüüd menetlust, mille eesmärgiks on muuta puidus olev tselluloos täielikult glükoosiks ning viimasest saada etanooli. Puidu hüdroolüüsiks soojendatakse saepuru autoklaavis lahjendatud väävelhappega 10 at rõhul. Väävelhape neutraliseeritakse hiljem kaltsiumhüdroksiidiga. Tekkinud glükoosi lahus eraldatakse kaltsiumsulfaadist filtreerimise abil. Glükoosi lahuse käärimissaaduseks on etanool.

Glükoosi saadakse ka kõrvalsaadusena tselluloosi tootmisel. Puidu keetmisel kaltsiumvesiniksulfiti lahusega $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$ saadakse nn. sulfittselluloos, mis keetmise ajal osaliselt hüdroolüüsib glükoosiks ja sel kujul läheb tselluloosi tootmisel järelejäävasse lahusesse, nn. sulfitleelisesse. Viimasest saadakse (pärast puhastamist) käärimisel etanooli. Sel menetlusel võib saada 50—70 liitrit etanooli ühe tonni kuiva tselluloosi kohta.

Viimasel ajal hakatakse rahvamajanduses üha enam kasutama tselluloositööstuse jäätmeid. Teatavasti tekib ühe tonni tselluloosi tootmisel 10—12 tonni tootmisjääke. Ühes tonnis tootmisjääkides leiduvast suhkrust võib saada aga 10 liitrit 96%-list etanooli.

Tselluloosi hüdroolüüs omab väga suurt rahvamajanduslikku tähtsust. NSV Liidus toodetakse piiritust tööstuslikus ulatuses puidust juba 1935. aastast alates.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on ühist tähtsuse ja tselluloosi molekulidel? Mille poolest nad erinevad?
2. Millised on tselluloosi füüsikalised ja keemilised omadused?
3. Mida kujutab endast vaskammoniaagi lahus?
4. Kuidas toodetakse paberit?
5. Kuidas saadakse pärgamentpaberit?
6. Kirjeldada etanooli tootmist puidust.
7. Lähtudes tselluloosi hüdrolyüsireaktsiooni võrrandist, arvutada, kui palju glükoosi on võimalik saada ühest tonnist puidust, mis sisaldab 50% tselluloosi.
8. Kui palju etanooli on võimalik toota 10 tonnist saepurust, mis sisaldab 45% tselluloosi?

§ 6. TEKSTILKIUDAINED.

Kõik kiudained jaotatakse kahte suurde rühma — looduslikud ja keemilised kiudained.

Looduslike kiudaineid saadakse loodusest valmiskujul ja nad on kas taimse või loomse päritoluga. Taimseteks kiudaineteks on näiteks puuvill, lina ja kanep, loomseteks — vill ja siid.

Keemilisi kiudaineid saadakse kas looduslikest või sünteetilisest kõrgmolekulaarsetest ühenditest keemilise töötlemise abil. Olenevalt kasutatavast toorainest jaotatakse keemilisi kiudaineid kaheks alarühmaks: 1) tehise- ehk kunstikiudained, mida saadakse looduslike kõrgpolümeeride, näiteks tselluloosi töötlemisel ja 2) sünteetilised kiudained, mida saadakse sünteetilisest kõrgmolekulaarsetest ühenditest, näiteks kaproon, lavsaan jt.

Tekstiilkiudainete klassifikatsioon on esitatud joonisel 74.

Tselluloosist valmistatakse tehiskiudaineid vaskammoniaak-, viskoos- ja atsetaatmenetlusel.

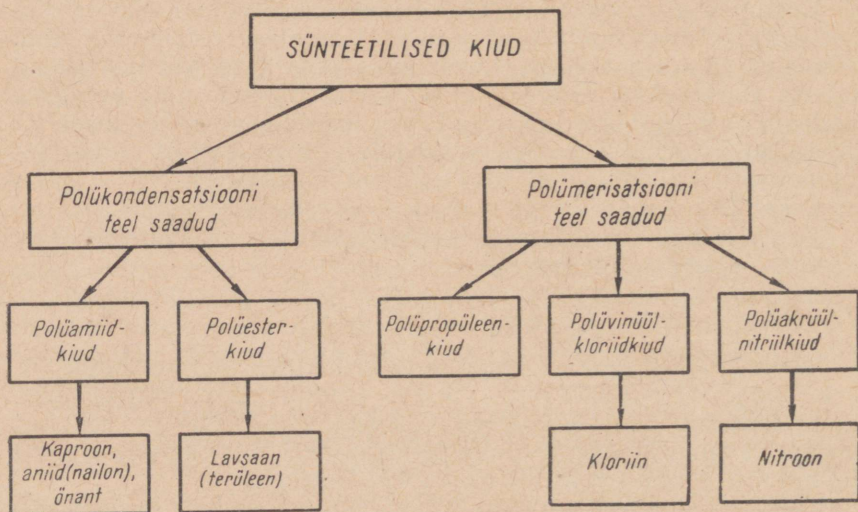
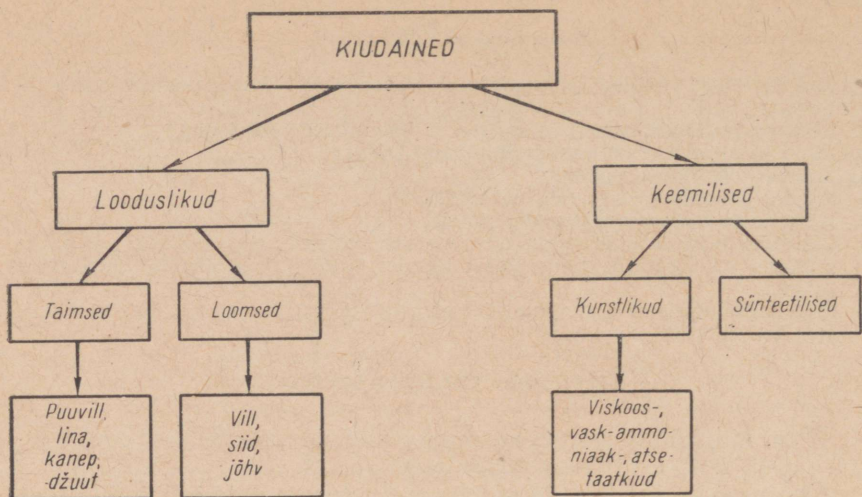
Vaskammoniaakmenetlus.

Katse 1. Käsitleme vaskammoniaagi lahuses (valmistamine vt. § 5, katse 1) puuvillavatti, võtame saadud lahust silmapipetti, viime lahjendatud soolhappega täidetud silindrisse ja aeglasel surumisel kummile tühjendame pipeti (joonis 75). Lahusesse moodustub niit. Peseme niiti hiljem hoolikalt veega.

Vaskammoniaakmenetlusel lahustatakse tselluloos vaskammoniaagi lahuses, mille järel saadud viskoosne lahus surutakse läbi ketrusdüüsi (joonis 76) lahjendatud happe lahusesse. Vee ja happe toimele eraldub tselluloos lahusest läikiva lõngana. Lõng keritakse poolile, pestakse ja kuivatatakse.

Viskoosmenetlus.

Puidust saadud tselluloosi töödeldakse esmalt naatriumhüdroksiidi lahusega ja seejärel süsinikdisulfiidiga (CS_2). Tekkinud aine — ksantogenaadi lahustamisel lahjendatud naatriumhüdrok-



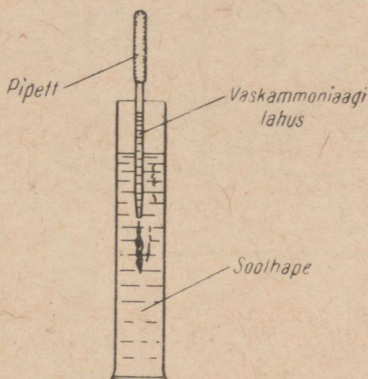
Joonis 74. Kiudainete klassifikatsioon.

siidi lahuses saadakse viskoosne mass, nn. viskoos, mida surutakse läbi düüsi avade väävelhappe lahusesse. Sadestusvannis oleva happe toimel muutuvad viskoosijoakesed puhtast tselluloosist koosnevaks lõngaks.

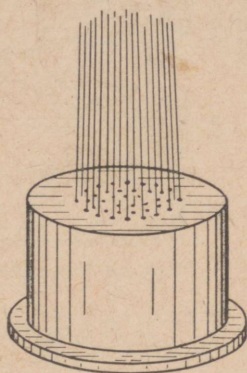
Surudes viskoosi läbi kitsa pika pilu sadestusvanni, saadakse õhukesti läbipaistvaid tsellofaanlehti, mida kasutatakse pakkimiseks.

Atsetaatmenetlus.

Tselluloosi reageerimisel äädikhappeanhüdriidiga moodustub tselluloosi äädikhappeester ehk atsetaattselluloos. Viimase lahustamisel atsetoonis saadakse ketruslahus, mis surutakse läbi ketrusdüüsi sooja ja kuiva õhuga täidetud silindrisse (joonis 78), kus atsetoon aurustub ning lahuse joakesed muutuvad atsetaattehis- siidi kiududeks.



Joonis 75. Tehiskiu saamine vaskammoniaakmenetlusel.



Joonis 76. Ketrusdüüs.

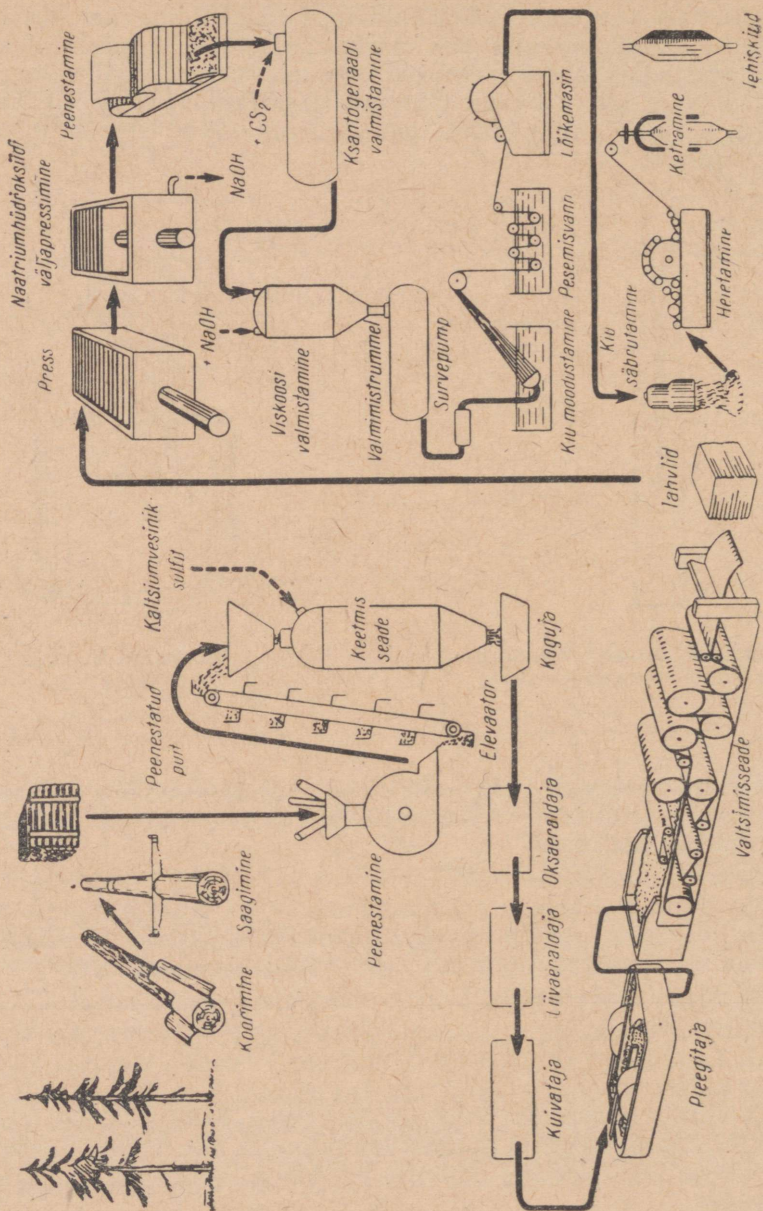
Atsetaatsiid erineb viskoossiidist ja vaskammoniaaksiidist selles, et ta kujutab endast tselluloosi estrit, kaks ülejäänud siidiliiki aga on puhas tselluloos.

Atsetaatkiududest esemed kortsuvad vähem ning on kandmis- kindlamad kui viskoos- ja vaskammoniaakkiud. Atsetaatkiududest toodete heaks omaduseks on veel nende suurepärase, loodusliku siidi taoline haare. Atsetaatsiid laseb läbi ultraviolettkiiri.

Tehiskiudu hakati NSV Liidus valmistama 1925. aastal.

Tehissiiditööstus areneb palju kiiremini kui loodusliku siidi tööstus. Loodusliku siidi tootja — siidiuss — annab kogu oma elu jooksul kõigest pool grammi lõnga. Ka puuvill kasvab aeglaselt ja ta saak sõltub ilmastikust. Puit aga on kergemini kättesaadav tooraine. Ühest kuupmeetrist puidust on võimalik valmistada niisama palju lõnga, kui saadakse puuvilla 0,5 hektarilt või villa 30 lambalt aastas.

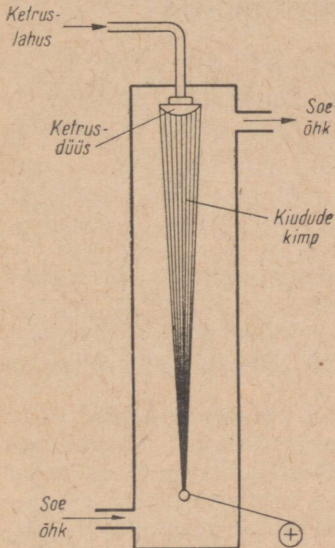
Tehis- ja sünteetiliste kiudude tootmise ulatust Nõukogude Liidus iseloomustavad andmed tabelis 31.



Joonis 77. Viskoosmenetlus.

Tehis- ja sünteetiliste kiudude tootmise kasv
Nõukogude Liidus (toodang tuhandetes tonnides).

1928. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.	1970. a.	1980. a.
0,2	11,1	166	310	444	1350	3100—3300



Joonis 78. Atsetaatsiidi tootmine.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas klassifitseeritakse kiudaineid?
2. Mille poolest erinevad kunst- ja sünteetilised kiudained?
3. Kirjeldada tehiskiu tootmist vaskammoniaakmenetlusel.
4. Milles seisneb viskoosmenetlus?
5. Mille poolest erineb atsetaatsiid viskoos- ja vaskammoniaaksiidist?
6. Põletada tuletiku leegis erinevaid kiudaineid (niite) ja jälgida:
 - 1) lõhna, 2) millise kiirusega niit põleb, 3) milline on põlemisjääk.
7. Millisest kunstkiust on kõige sobivam valmistada päevitusriideid ja mispärast?

ORGAANILISED LÄMMASTIKUÜHENDID.

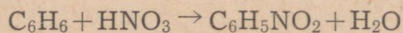
Eelmistes peatükkides tutvusime niisuguste orgaaniliste ühenditega, mis koosnevad ainult kolmest elemendist: süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Tuntakse aga väga palju orgaanilisi aineid, mis sisaldavad lisaks eelmistele veel lämmastikku.

§ 1. NITROÜHENDID.

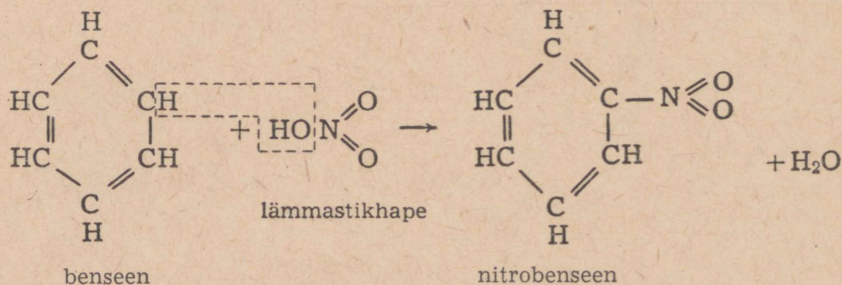
Nitroühendeid võib saada lämmastikhappe toimet süsivesinikesse. Eriti kergesti annavad nitroühendeid aromaatsed süsivesinikud. Nitroühendite saamiseks toimitakse aromaatsesse süsivesinikesse kontsentreeritud lämmastikhappega (väävelhappe juuresolekul).

Katse 1. Võtame kuiva katseklaasi 1 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 0,5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Jahutame segu ja lisame siis tilkhaaval umbes 10 tilka benseeni, segades ühtlasi lahust. Siis valame katseklaasi sisu veega täidetud keeduklaasi. Reageerimata jäänud happed lahustuvad vees. Veest raskem nitrobenseen koguneb aga tilkadena keeduklaasi põhjale. Tutvume nitrobenseeni lõhnaga.

Reaktsiooni võrrand:



Kasutades struktuurivalemeid:



Sellel reaktsioonil ühineb benseenituuma vesiniku aatom OH-rühmaga ja moodustab vee molekuli. Ülejäänud aatomirühmitused C_6H_5- ja $-NO_2$ aga liituvad nitrobenseeni molekuliks. Et reaktsioonil tekkinud vesi kontsentreeritud lämmastikhappe toimet ei nõrgendaks, tuleb vesi kõrvaldada. Selleks lisataksegi väävelhapet, mis seob tekkiva vee. Kõiki nitroühendeid iseloomustab see, et nitrorühm ($-NO_2$) on vahetult seotud süsivesiniku radikaaliga.

Nitroühenditeks nimetatakse aineid, mis sisaldavad nitrorühma ($-NO_2$), milles lämmastiku aatom on vahetult seotud süsiniku aatomiga.

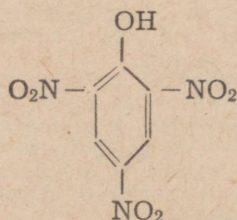
Reaktsiooni, mille abil saadakse nitroühendeid, nimetatakse nitreerimiseks.

Aromaatsete süsivesinike nitroühendid on kas vedelikud või kollase värvusega kristalsed ained, mis ei lahustu vees ega ka hapete lahustes. Paljud neist on lõhkeained.

Nitrobenseen ($C_6H_5NO_2$) on kollaka värvusega vedelik, mis vees ei lahustu. Tema aurud on mürgised. Nitrobenseenil on tugev mõrumandli lõhn, mille tõttu teda mõnikord tarvitatakse parfümeerias ka odava lõhnaainena.

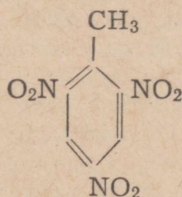
Nitrobenseeni toodetakse suurtes kogustes ja tarvitatakse lähteainena aniliini valmistamiseks. Viimasest saadakse omakorda värvaineid, ravimeid, lõhkeaineid ja muud.

Trinitrotolueen ehk trotüül [$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$] on järgmise struktuurivalemiga:



Trotüüli saadakse tolueeni ($C_6H_5-CH_3$) nitreerimisel. Trotüül on kollase värvusega kristalne aine. Ta on tugev lõhkeaine ja teda kasutatakse mürskude ning pommide täitmiseks. Trotüül plahvatab ainult detonaatori mõjul. Põlemasüüdatud trotüül põleb tahmava leegiga, kuid ei plahvata.

Trinitrofenool ehk pikriinhape [$C_6H_2(NO_2)_3OH$] on järgmise struktuurivalemiga:



Teda saadakse fenooli (C_6H_5OH) nitreerimisel. Trinitrofenool on kollane kristalne aine, millel on tugevad happelised omadused. Trinitrofenooli ehk pikriinhappe hüdroksüülrühma vesiniku aatom on asendatav metalli aatomiga, kusjuures saadakse pikriinhappe soolad, mida nimetatakse pikraatideks.

Pikriinhape on väga tugevajõuline lõhkeaine, mida tarvitatakse meliini, lüdiidi ehk rahvapärase nime «miinikollane» all suurtükimürskude täitmiseks. Pikriinhappe kui lõhkeaine suurimaks puuduseks on asjaolu, et ta soolad, eriti pliipikraat, plahvatavad täiesti tühistel põhjustel; on küllalt üsna tühisest pliipikraadi lisandist, et kogu meliniidimass plahvataks. Seepärast ei tohi teha, kus valmistatakse pikriinhapet, leiduda ühtegi pliist eset, mürskude sisemus aga peab olema kaetud lakiga.

Dinitrofenool [$C_6H_3(NO_2)_2OH$] on efektiivne umbrohu-tõrjevahend, mille kasutamisel saab põldusid kiiresti ja väikese tööjõu kuluga «keemiliselt rohida».

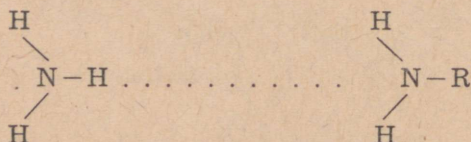
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada nitroühendite ehitust.
2. Kuidas saadakse nitroühendeid?
3. Iseloomustada tähtsamaid nitroühendeid.
4. Mitu kilogrammi benseeni on vaja 2 kg nitrobenseeni saamiseks?
5. Mitu grammi trinitrotolueeni on võimalik saada 10 g tolueeni nitreerimisel?
6. Mitu grammi benseeni saab nitreerida 10 ml 85%-lise lämmastikhappega (erikaal 1,47), kui lämmastikhape reageerib ära täielikult?
7. Mitu grammi nitrobenseeni on võimalik saada 25 ml 60%-lise lämmastikhappe (erikaal 1,37) abil, kui 30% lämmastikhapest jääb reageerimata?
8. Nitreerimisprotsesside läbiviimisel arvestatakse, et üks mool väävelhapet seob kaks mooli nitreerimisprotsessil vabanevat vett. Arvutada, mitu grammi väävelhapet tuleb kasutada reaktsioonil eralduva vee sidumiseks, kui valmistatakse 25 g nitrobenseeni.
9. Arvutada nitreerimissegude koostis 50 g tolueeni nitreerimiseks. Lämmastikhappe kulu on 105% teoreetilisest, väävelhappe hulga arvutamisel lähtuda ülesande nr. 8 tingimustest.
10. Mitu milliliitrit 85%-list lämmastikhapet (erikaal 1,47) ja mitu milliliitrit 98%-list väävelhapet (erikaal 1,84) kulub 10 ml benseeni (erikaal 0,88) nitreerimiseks? Tingimusi vt. ülesandest nr. 9.

§ 2. AMIINID.

Amiinideks nimetatakse ühendeid, mille molekulis süsivesiniku radikaal on seotud aminorühmaga — NH_2 .

Amiine võime vaadelda kui ammoniaagi derivaate, kusjuures ammoniaagi vesiniku aatom on asendunud süsivesiniku radikaaliga:

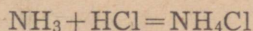


Kui süsivesiniku radikaaliks on metüülradikaal, siis saame metüülamiini CH_3NH_2 , kui etüülradikaal — etüülamiini $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ jne. Need amiinid kuuluvad alifaatsete amiinide hulka. Tuntakse ka aromaatsed amiine, kus ammoniaagi vesiniku aatom on asendunud aromaatses süsivesiniku, nn. fenüülradikaaliga (C_6H_5-). Tähtsamaks aromaatses amiiniks on aniliin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

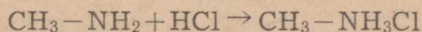
Alifaatsed amiinid on looduses levinud. Nad moodustuvad organismis valkude ainevahetusprotsessidel nii normaalse elutegevuse puhul kui ka kõdunemis- ja roiskumisprotsessidel. Amiine leidub heeringasoolvees, taimedes jm.

Keemiliste omaduste poolest sarnanevad amiinid väga ammoniaagiga. Nagu ammoniaak annab hapetega ammoniumisoolasid, nii moodustavad ka amiinid hapetega soolasid.

Näiteks ammoniaagi reageerimisel soolhappega tekib ammoniumkloriid:



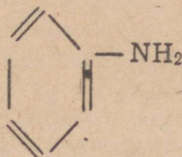
Metüülamiini reageerimisel soolhappega tekib aga sool — metüülammooniumkloriid:



Ammoniaagi vesilahuse aluseliste omaduste toimel värvub lakmus siniseks. Amiinide vesilahused, avaldades aluselisi omadusi, muudavad punase lakmuse samuti siniseks. Seega: **amiinid on orgaanilised alused.**

1. Aniliin.

Lihtsaimaks aromaatses amiiniks on aniliin — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — mille struktuurivalem on järgmine:

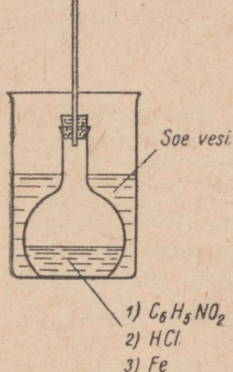
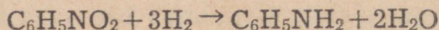


2. Aniliini saamine.

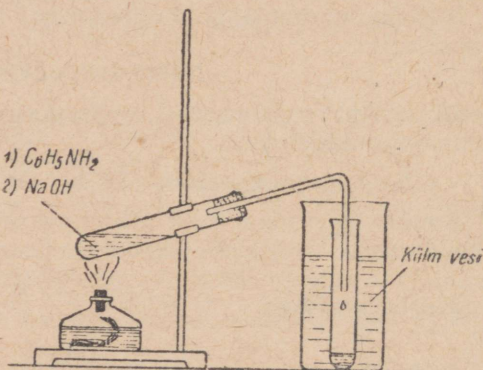
Katse 1. Võtame väikesesse kolbi umbes 10 g raualaaste, 4 ml vett ja 0,3 ml kontsentreeritud soolhapet. Soojendame segu keemiseni (seejuures täheldame vesinikumullikeste eraldumist raua pinnalt) ja lisame 1 ml nitrobenseeni. Suleme kolvi korgiga, mida läbib pikk klaastoru, segame aineid loksutamisega ning keedame paar minutit. Seejärel asetame kolvi seguga keeva vette (joonis 79). Aeg-ajalt loksutame segu. 10—15 minuti pärast, kui lahusel ei ole enam nitrobenseeni lõhna, lõpetame soojendamise. Siis

lisame 4—5 ml lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust, kallame saaduse katseklaasi ning suleme korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Gaasijuhtetoru teise otsa asetame katseklaasi, mis on jahutamiseks asetatud külma vette (joonis 80). Soojendame segu ettevaatlikult, kuni teise katseklaasi destilleerub 1—2 ml vedelikku. Koos veega destilleerub üle ka aniliin. Aniliini olemasolu määrame kindlaks kloorlubja lahusega (vt. katse 6).

Katse käigus moodustub raua ja soolhappe reageerimisel vesinik, mis taandab nitrobenseeni aniliiniks. Lühidalt võime seda väljendada järgmise keemilise võrrandiga:

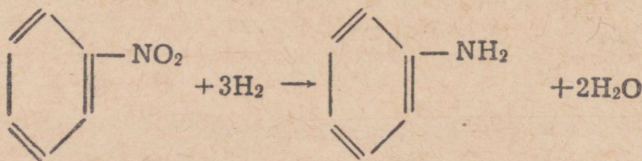


Joonis 79. Nitrobenseeni taandamine.



Joonis 80. Nitrobenseeni destilleerimine.

ehk kasutades struktuurivalemeid:



Aniliini sünteesis esimesena suur vene keemik N. Zinin 1842. a. See süntees sai nimeks «Zinini reaktsioon». Zinini avastus pani keemiatööstuses aluse paljudele orgaanilise keemia harude arenemisele.

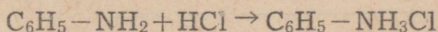
Tööstuses toimub Zinini reaktsioon segistiga varustatud kateldes, kuhu valatakse nitrobenseeni ja soolhapet ning lisatakse raua-
laaste.

3. Aniliini omadused.

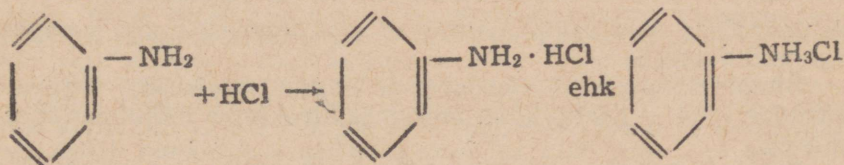
Aniliin on värvusetu õline vedelik, mis õhu käes kiiresti pruunistub. Ta on veest raskem ning lahustub selles vähesel määral. Aniliini keemispunkt on 184°C . Tal on omapärane lõhn, ta põleb tahmava leegiga ja on väga mürgine.

Katse 2. Võtame katseklaasi 10—15 tilka aniliini, lisame 1—2 ml vett ja loksutame hoolikalt. Katsest järeldub, et aniliini lahustuvus vees on väike. Järgnevalt lisame mõned tilgad umbes 20%-list soolhapet ja loksutame uuesti. Mida täheldame?

Aniliin reageerib hapetega nii nagu alifaatsed amiinidki, moodustades soolasid. Aniliini kui orgaanilise aluse reageerimist soolhappega saab väljendada järgmise keemilise võrrandiga:



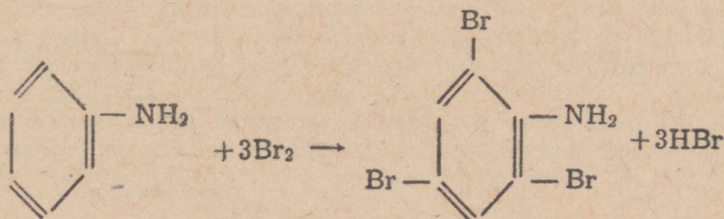
ehk struktuurivalemeid kasutades:



Ühendit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_3\text{Cl}$ nimetatakse aniliinhüdrokloriidiks. Mõnikord kirjutatakse tema valem ka $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Aniliinhüdrokloriid on valge värvusega õhu käes tumenev kristalne aine, mis lahustub hästi vees.

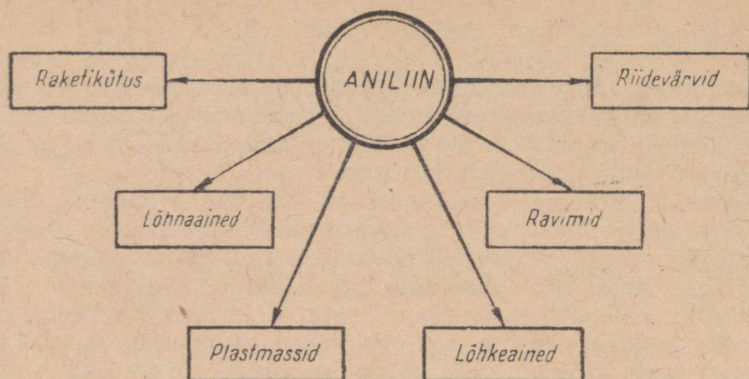
Katse 3. Võtame katseklaasi 5—6 ml vett, lisame 1—2 tilka aniliini, suleme katseklaasi korgiga ja loksutame, kuni aniliin lahustub. Saadud lahust kasutame järgmiste katsete läbiviimiseks.

Katse 4. Võtame katseklaasi umbes 2 ml aniliini lahust ja lisame tilkhaaval broomivett. Broomiveele iseloomulik värvus kaob ja lahusesse moodustub valge sade. Broomi reageerimist aniliiniga väljendame järgmise keemilise võrrandiga:



Moodustunud tribromoaniliin ei lahustu vees.

Benseeni omadustega tutvumisel selgus, et benseenituumaa vesiniku aatomid on raskesti asendatavad broomi aatomitega.



Joonis 81. Aniliini kasutusalasid.

Aminorühma olemasolul asenduvad aga benseenituuma vesiniku aatomid kergesti.

Õhuhapniku toimel oksüdeerub aniliin aeglaselt, tugevate oksüdeerijate — kaaliumdikromaadi ja kloorlubja mõjul aga energiliselt.

Katse 5. Võtame katseklaasi 1—2 ml aniliini lahust, lisame 3—4 tilka küllastunud kaaliumdikromaadi lahust ja 0,5—1 ml lahjendatud väävelhapet.

Lahus värvub algul tumeroheliseks, siis siniseks, mis edasisel oksüdeerumisel ikka enam tumeneb ning muutub lõpuks mustaks, nn. aniliinmustaks. Aniliinmusta kasutatakse puuvilla ja naha värvimiseks.

Katse 6. Võtame katseklaasi 1—2 ml aniliini lahust ja lisame paar tilka kloorlubja lahust.

Aniliini oksüdeerimisel kloorlubjaga tekib lilla värvusega oksüdatsiooniprodukt. See reaktsioon on niivõrd tundlik, et selle abil saab avastada isegi aniliini jälgi.

Aniliinil on väga suur tähtsus tänapäeva keemiatööstuses. Ta on ju lähteaine, millest valmistatakse aniliinvärve, arstimeid (streptotsiidi jt.), plastmasse ja palju teisi aineid. Täieliku pöörde tõi aniliini süntees värvitööstusesse. Pärast aniliinvärvide loomist kaotasid looduslikud värvained, mida senini toodeti ainult loomadest (košenillitaid, purpurteod) või taimedest (indigotaimed, punavärvik), oma tähtsuse. Aniliini kasutamist iseloomustab joonis 81.

Akadeemik Zinin.

Nikolai Nikolajevitš Zinin sündis 25. augustil 1812. a. Taga-Kaukaasias. 1830. aastal lõpetas Zinin Saraatovis gümnaasiumi ning astus samal aastal Kaasani ülikooli füüsika-matemaatika teaduskonda. Pärast ülikooli lõpetamist

mist 1833. aastal jäeti ta õppejõuna ülikooli juurde, kus ta 1836. aastal kaitses magistri-väitekirja. Aasta hiljem komandeeriti Zinin välismaale, kus ta kolme aasta jooksul töötas paljusid keemialaboratooriume Prantsusmaal, Saksamaal, Inglismaal jm.

Jõudnud 1840. a. tagasi kodumaale, kaitses ta juba aasta pärast doktori-väitekirja ja asus seejärel tööle keemilise tehnoloogia professorina Kaasani ülikooli, kus ta jätkas töötamist orgaanilise keemia alal. 1847. aastal kutsuti Zinin Peterburi Arstiteaduse Akadeemiasse professoriks. 1858. aastal valiti ta akadeemikuks. Koos Voskressenskiga oli Zinin vene keemikute koolkonna rajajaks. Ta otsesteks õpilasteks ning kaastöötajateks olid Butlerov, Borodin, Siskov, Beketov jt.

Zinin võttis aktiivselt osa ka Vene Keemiaseltsi loomisest, olles ligi 10 aastat selle presidendiks. Hiljem oli ta sama seltsi auliikmeks. Ta valiti ka Saksa ja Londoni keemiaseltsi auliikmeks.

1842. a. avaldas Zinin oma kuulsa töö nitrobenseenist aniliini saamise kohta. Aniliini saamise reaktsiooni nimetatakse «Zinini reaktsiooniks». Zinini avastus on aluseks, millele rajaneb sünteetiliste värvainete tööstus kogu maailmas ning mis põhjustas ravimite, lõhkeainete ja teiste orgaanilise sünteesi harude arengut.

Peale selle sünteesis Zinin veel kaks aromaatsset amiini.

Zinin oli tolle aja üks suuremaid keemikuid ning hiilgav eksperimentaator. Ta oli üks esimesi, kes sai aru nitroglütseriini kui lõhkeaine tähtsusest. Seega mitte rootslane Alfred Nobel, nagu väidavad Lääne teadlased, vaid vene teadlane N. Zinin soovitas esimesena nitroglütseriini tarvitamist.

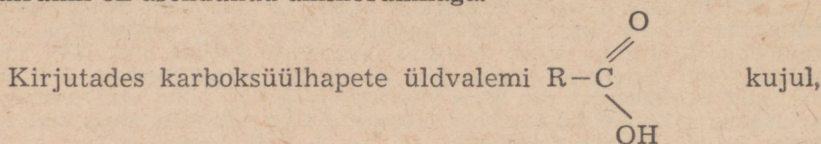
Zinini teaduslik tegevus muutis ta ülemaailmse kuulsusega teadlaseks. Saksa Keemiaseltsi president, tuntud keemik A. Hofmann ütles 1880. aastal Zinini kohta järgmist: «Kui Zinin poleks teinud ka mitte midagi muud peale nitrobenseeni muutmise aniliiniks, siiski jääks tema nimi keemia ajalukku kuldsete tähtedega kirjutatuks.»

Küsimusi ja ülesandeid.

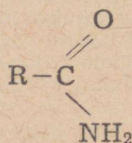
1. Missuguseid ühendeid nimetatakse amiinideks ja kuidas neid liigitatakse?
2. Kuidas tuletatakse amiinide nimetused?
3. Millised on amiinide omadused?
4. Kuidas saadakse aniliini?
5. Milles seisneb «Zinini reaktsioon»?
6. Nimetada aniliini keemilisi omadusi.
7. Kuidas saab aniliini olemasolu kindlaks määrata?
8. Jutustada aniliini kasutusala.
9. 4 ml aniliini (erikaal 1,022) lahustati 50 ml etanoolis (erikaal 0,8). Mitme protsendiline on saadud lahus?
10. Mitu grammi nitrobenseeni tuleb taandada 10 g aniliini saamiseks?
11. Lähtudes nitrobenseeni taandamisreaktsiooni võrrandist, arvutada, mitu milliliitrit vesinikku kuluks 5 g nitrobenseeni taandamiseks.
12. Zinini reaktsiooni läbiviimiseks võeti 10 ml nitrobenseeni (erikaal 1,2). Mitu grammi aniliini võib seejuures saada?
13. Zinini reaktsiooni läbiviimiseks võeti 5 g nitrobenseeni. Mitu milliliitrit aniliini (erikaal 1,022) saadakse, kui 95% nitrobenseenist taandus?
14. 25 ml nitrobenseeni (erikaal 1,2) taandamisel saadi 18 g aniliini. Mitu protsenti nitrobenseenist ei reageerinud?

§ 3. HAPPEAMIIDID.

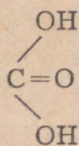
Happeamiidid on karboksüülhapete derivaadid, milles hüdroksüülrühm on asendunud aminorühmaga.



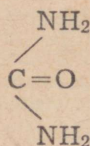
võime happeamiidide üldvalemi kirjutada:



Süsihapest kui kahealuselisest hapest saame tuletada järgmise amiidi:



süsihape



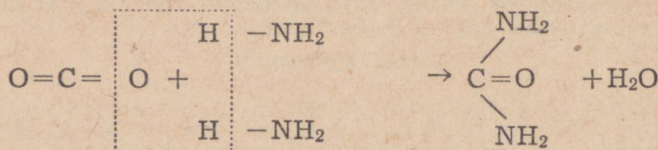
karbamiid

Seda amiidi nimetatakse karbamiidiks ehk kusiaineaks $[CO(NH_2)_2]$.

Karbamiid on valkude ainevahetuse üheks lõppsaaduseks, mis eritub organismist.

Karbamiid on värvusetu ja lõhnatu kristalne aine, mis lahustub hästi vees. Ta on tahketest väetistest kõige lämmastikurikam, sisaldades 46% lämmastikku. Seepärast vajatakse väetamisel karbamiidi 2,5 korda vähem kui näiteks ammooniumsulfaati. Samuti kasutatakse karbamiidi loomakasvatuses. Mõnede loomade (lehmad, lambad) maos leidub mikroobe, kes kasutavad karbamiidis sisalduvat lämmastikku valkude sünteesiks. Saadud valgud omastatakse organismi poolt.

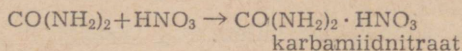
Karbamiidi toodetakse ammoniaagist ja süsinikdioksiidist kõrgemal temperatuuril (185—200° C) ja rõhul (200 at):



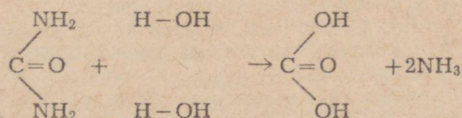
Esimesena sünteesis karbamiidi saksa keemik F. Wöhler. Sel-
 lel sünteesil oli orgaanilises keemias väga suur tähtsus, sest tol
 ajal arvati, et orgaanilisi aineid saab luua ainult elusorganism.
 Karbamiidi molekulis esinevate aminorühmade tõttu on karba-
 miidil nagu amiinidelgi aluselised omadused. Karbamiidi vesi-
 lahuse aluselised omadused on aga niivõrd nõrgad, et lahus ei
 muuda isegi punase lakmuse värvust.

Katse 1. Võtame katseklaasi 1—2 ml kontsentreeritud karbamiidi lahust
 ja lisame niisama palju kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahuste kokku-
 puutepinnale tekib valge kristallikirme. Segame lahust klaaspulgaga ja
 jahutame. Katseklaasi moodustub kogukas karbamiidnitraadi sade.

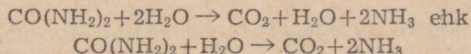
Aluseliste omadustega karbamiidi ja lämmastikhappe vahelist reakt-
 siooni saame väljendada keemilise võrrandiga:



Karbamiidi lahuse soojendamisel hapete või aluste juuresolekul karba-
 miid hüdroliisub:



Tekkiv süsihape laguneb aga süsinikdioksiidiks ja veeks. Seega võime
 summaarse reaktsioonivõrrandi kirjutada järgmiselt:



Katse 2. Võtame katseklaasi 4—5 ml formaliini, lisame kris-
 talset karbamiidi kuni lahuse küllastumiseni ja ühe tilga sool-
 hapet. Soojendame lahust keemiseni ning eemaldame siis katse-
 klaasi põleti leegist. Lahuse keemine jätkub. Mõne aja pärast
 muutub lahus häguseks ja tekkiv vaik tardub.

Vaigu valmistamiseks võib keeva karbamiidi lahuse formaliini-
 nis valada tikutoosi. Pärast soolhappe lisamist vaik tardub.

Karbamiidi kasutatakse niisuguste sünteetiliste vaikude, plast-
 masside ning lakkide valmistamisel, millel on hea läige ning mis
 on vastupidavad soojuse ja valguse toimele.

Karbamiidformaldehüüdvaike (lühendatult karba-
 miidvaike) ja nende baasil valmistatud plastmasse — amino-
 plaste — kasutatakse laialdaselt ehitustegevuses puidu, metalli
 ja keraamika asendamiseks. Nimetatud plastmassid on kerged ja
 vastupidavad ning neile on võimalik anda mistahes kuju ja vär-
 vust.

Karbamiidi vajatakse ka farmaatsiatööstuses mitmesuguste
 uinutite ja valuvaigistavate ravimite tootmisel.

Karbamiidi toodang suureneb 1970. aastaks 15 korda, võrreldes
 1963. aastaga.

Kohtla-Järve V. I. Lenini nimelises Põlevkivitöötlemise Kombinaadis ehitatakse aastail 1965—1967 lämmastikväetiste tehas, mis hakkab esialgu maagaasist, hiljem aga põlevkivigaasist tootma ammoniaaki. Viimast kasutatakse lämmastikväetiste, sealhulgas ka karbamiidi tootmiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada happeamiidide mõistet.
2. Kuidas toodetakse karbamiidi tööstuslikult?
3. Milles avalduvad karbamiidi aluselised omadused?
4. Milleks kasutatakse karbamiidi?
5. Kirjutada karbamiidi hüdroolüüsireaktsiooni võrrand.
6. Arvutada süsiniku, vesiniku, hapniku ja lämmastiku protsendiline sisaldus karbamiidis.
7. Mitu grammi ammoniaaki kulub 10 g karbamiidi valmistamiseks, kui ammoniaagi kaod on 5%?
8. Lähtudes karbamiidi valmistamise keemilisest võrrandist, arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi ja ammoniaaki (möödetult normaalttingimustel) on vaja 50 g karbamiidi valmistamiseks.
9. Tehnilise karbamiidi hüdroolüüsil eraldus 60 ml ammoniaaki (normaalttingimustel). Mitu grammi karbamiidi hüdroolüüsi, kui lisandite sisaldus tehnilises produktis oli 5%?
10. Karbamiidi sünteesiks vajalik ammoniaak saadi 26%-lisest ammoniaagi vesilahusest (erikaal 0,904). Mitu grammi karbamiidi oleks võimalik saada 0,5 liitrist 26%-lisest ammooniumhüdroksiidist, kui 10% ammoniaaki jääb reageerimata?
11. Mitu milliliitrit 76%-list lämmastikhapet (erikaal 1,44) võib reageerida 20 g karbamiidiga?
12. Tehniline karbamiid sisaldab 90% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Mitu milliliitrit 80%-list lämmastikhapet (erikaal 1,452) võib reageerida 10 g tehnilise karbamiidiga?
13. Arvutada järgmiste väetiste lämmastiksisaldus ja võrrelda neid omavahel: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 26%-line ammooniumhüdroksiidi lahus (erikaal 0,904), NH_4NO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

§ 4. AMINOHAPPED.

Aminohapped on lämmastikku sisaldavad ühendid, mille molekulides on nii aminorühm ($-\text{NH}_2$) kui ka karboksüülrühm ($-\text{COOH}$). Aminohappe näitena vaatleme aminoäädikhapet ehk glükokooli ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Aminohapped on kui karboksüülhapped, mille süsivesiniku radikaali üks või mitu vesiniku aatomit on asendunud aminorühmaga.

Tabelis 32 on esitatud karboksüülhapete homoloogilise rea esimesed liikmed ja neist tuletatud aminohapped.

Aminohapped on värvuseta kristalsed ained, mis lahustuvad vees. Paljudel neist on magus maitse.

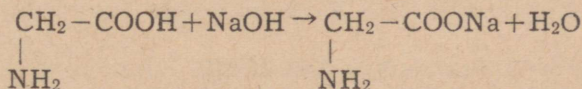
Aminohapete molekulides sisalduv aminorühm ($-\text{NH}_2$) põhjustab aminohapete aluselisi omadusi, karboksüülrühm ($-\text{COOH}$)

Aminohapete valemite tuletamine.

Karboksüülhape	Aminohape
Etaanhape (äädikhape) CH_3-COOH	Aminoetaanhape (aminoäädikhape) $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Propaanhape (propioonhape) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{COOH}$	Aminopropaanhape (aminopropioon- hape) $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$
Butaanhape (võihape) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$	Aminobutaanhape (aminovõihape) $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$
Pentaanhape (palderjanhape) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$	Aminopentaanhape (aminopalder- janhape) $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$
Heksaanhape (kaproonhape) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$	Aminoheksaanhape (aminokaproon- hape) $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$

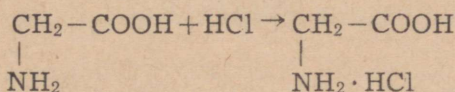
aga happelisi omadusi. Seega on aminohapetel üheaegselt nii aluselised kui ka happelised omadused — nad on amfoteersed.

Reageerimisel alustega moodustab aminohape soola ja vee. Sel juhul käitub aminohape h a p p e n a:



Reaktsioonil moodustub sool — naatriumaminoatsetaat.

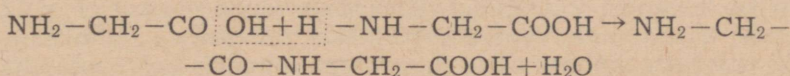
Reageerimisel hapetega moodustab aminohape samuti soola. Aminohape käitub a l u s e n a:



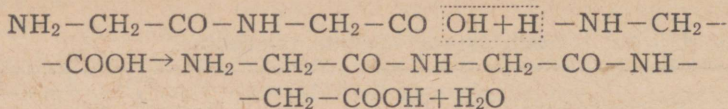
Reaktsioonil moodustub sool — aminoäädikhappehüdrokloriid.

Aminohapped on ühendid, millel on nii aluselised kui ka happelised omadused. Aminohapetel on amfoteersed omadused.

Aminohapete üheks iseloomulikuks reaktsiooniks on reageerimine üksteisega:



Kahest aminohappe molekulist moodustunud ühend võib reageerida veel järgmiste aminohappe molekulidega:



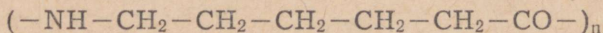
Lõpuks moodustub pika ahelaga ühend — polüpeptiid. Polüpeptiidiselt on aminohapetest ehitatud näiteks valkude molekulid. Polüpeptiidi tekkimine kuulub polükondensatsioonireaktsioonide hulka.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse aminohapeteks?
2. Kuidas tuletatakse aminohapete nimetused?
3. Iseloomustada aminohapete füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
4. Millest on tingitud aminohapete amfoteersed omadused?
5. Kuidas moodustuvad polüpeptiidid?
6. Aminoäädikhape lahuse tiitrimiseks kulus 15 ml 0,05 *m* naatriumhüdrosiidi lahust. Mitu grammi aminoäädikhapet see lahus sisaldas?
7. Arvutada aminoäädikhape lämmastiku sisaldus protsentides.
8. Arvutada 0,25 l 0,1 *m* aminoäädikhape lahuse valmistamiseks vajalik aminoäädikhape kogus.
9. Mitu milliliitrit 20%-list soolhapet (erikaal 1,098) võib reageerida 5 g aminobutaanhappega?
10. Mitu milliliitrit 0,1 *n* naatriumhüdrosiidi lahust kulub 30 g 2%-lise aminoäädikhape lahusega reageerimiseks?

§ 5. KAPROON.

Kaprooni tootmise lähteainena võime vaadelda aminokaproonhapet: $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Toorainena kasutatakse fenooli, mis mitmete keemiliste reaktsioonide tulemusena muudetakse kaprolaktaamiks. Kaprolaktaamist saadakse autoklaavis kõrgel temperatuuril (250°C) kaproonvaik:



Sulatatud kaproonvaigust tõmmatakse temperatuuril 250°C läbi düüsi kaproonkiud, mis keritakse poolidele.

Kaproon (nii nagu nailongi) kuulub polüamiidkiudude hulka. Nende kiudude kõige väärtuslikumaks omaduseks on suur tugevus, elastsus ja erakordselt kõrge vastupanu hõõrdumisele (kulumisele), mistõttu nad ületavad tunduvalt kõiki teisi looduslikke kui ka keemilisi kiudaineid. Kaproonkiudude elastsusel põhineb nende kasutamine venivate sukkade ja sokkide valmistamisel. Elastsus koos mehhaanilise tugevusega muudab kaproonkiududest valmistatud esemed praktiliselt kortsumatuteks. Kaproonkiudude ebasoovitavaks omaduseks on vähene temperatuurikindlus. Umbes 100°C juures väheneb kaproonkiu tugevus ning kiud võivad defor-

meeruda. Seepärast ei soovitata kaproonist valmistatud esemeid pesemisel keeta ja triikida kuuma triikrauaga.

Katse 1. Võtame kahe klaasplaadi vahele kaproonsuka tüki ja soojendame klaasplaati põleti leegis, kuni kaproon sulab, ning eemaldame siis klaasplaadid. Sulanud kaprooni saab niiviisi kergesti niidiks tõmmata. Venitame mitmekordset kaproonniiti ja täheldame niidi elastsust.

Märkus. Kaprooni võib sulatada ka katseklaasis, kuid õhuhapniku juuresolekul ja kõrgemal temperatuuril kaproon osaliselt laguneb ning kaproonniidi elastsus ja tugevus vähenevad. Valguse, eriti päikesevalguse toimel kaproonkiu tugevus väheneb ja kiud muutuvad kollakamaks.

Kaproonkiud on võrdlemisi vastupidavad keemilistele mõjutustele, eriti leelistele; happed ja fenool toimivad aga kiududesse kahjustavalt.

Katse 2. Võtame katseklaasi 2 ml vett, lisame niisama palju kontsentreeritud väävelhapet ja lahustame selles siis kaprooni (kaproonsuka või -soki tükikesi) kuni viskoosse lahuse moodustumiseni. Valame saadud lahuse klaasplaadile ja peseme siis ettevaatlikult, kuid hoolikalt veega, et kõrvaldada väävelhapet. Pärast pesemist kuivatame tekkinud kaproonkelme filterpaberiga.

Kaproonkiud on väikese hügroskoopsusega. Nende niiskusesisaldus on umbes 4% (samal ajal villa niiskusesisaldus on 17%). Seepärast takistavad kaproonesemed highi aurustumist keha pinnalt.

Kaprooni kasutatakse mitmesuguste laiatarbekaupade — sukade, sokkide, pesu ning muude riietusesemete valmistamiseks, samuti tehniliseks otstarbeks (kõied, vööd, autokummikord, kalavõrgud, harjad, pintsliid, õngenöör jm.).

§ 6. VALGUD.

Valgud on lämmastikku sisaldavad orgaanilised ained, mille molekulid on väga keeruka ehitusega. Valkude tähtsus on väga suur. Valgud on ained, milleta pole võimalik ei loomade ega taimede elu, sest ei ole organismi, mille koostisse ei kuulu valkained. Veelgi enam, elu ise on valkude keerukate muundumiste protsessiks. Elu on valkude olemise vormiks — nii määratles elu mõistet suur loodusteadlane, marksist ja revolutsionäär F. Engels.

1. Valkude leidumine looduses.

Valgud kuuluvad kõikide organismide protoplasma ja rakutuuma koostisse. Lihased, nahk, kõhr, luustik, juuksed, vill, sarved ja kabjad sisaldavad valkaineid. Peale selle leidub valkaineid

ka veres, piimas ja süljes. Siidiusside poolt produtseeritud siid on samuti valkaine.

Valkude sisaldus loomsetes organismides on võrdlemisi suur. Kuivaine kaalule arvestatult on kehas umbes 45% valke. Mõningates organites on aga valkude sisaldus veelgi kõrgem (kõpsudes — 80%).

Taimedes on valkude sisaldus tunduvalt väiksem kui loomsetes organismides. Valgurikkamad on taimede seemned (10—13% valkaineid), vähem leidub valke aga lehtedes ja kõrtes (umbes 0,5—3%).

Valke sünteesivad anorgaanilistest ainetest aga ainult taimed, loomsed organismid saavad valkusi valmiskujul, kasutades toiduks kas taimi või teisi loomseid organisme.

Valgud ei püsi organismis muutumatutena, vaid nad muutuvad pidevalt ja lagunevad, seepärast on valgud vajalikeks koostisosadeks meie igapäevases toidus. Valgud on organismile ehitusmaterjaliks ning energiaallikaks.

2. Valkude koostis ja ehitus.

Kuigi valke on väga raske saada puhtal kujul, õnnestus keemikutel siiski eraldada üksikuid valke, näiteks kanamunast — albumiini, piimast — kaseiini, verest — hemoglobiini jne.

Valgud koosnevad süsinikust, vesinikust, hapnikust ja lämmastikust; paljud valgud sisaldavad väävlit ja fosforit. Mõned valgud sisaldavad veel teisi elemente, näiteks sisaldab hemoglobiini rauda. Kuna erinevate valkude hulk on väga suur, siis on erinev ka nende keemiline koostis.

Loomsetest organismidest pärinevate valkude koostis on esitatud tabelis 33.

Tabel 33.

Loomse päritoluga valgu koostis (protsentides).

C	H	O	N	S	P
49,5—55	6,4—34,2	19,7—34,2	15—17	0,3—2,4	0,42—0,85

Valkude molekulkaal on äärmiselt suur. Tänapäeva uurimuste andmeil ulatub valkude molekulkaal kuni kümnetesse miljoni-tesse. Näiteks vere hemoglobiini — 67 000, tubaka viirusel — 40 000 000. Sellest järeldub, et ka valkude molekuli ehitus on väga keerukas. Mitmed valgud on teadlaste poolt eraldatud täiesti puhtal kujul, isegi kristalliseeritult. Nii selgitati, et albumiini molekulivalem on $C_{237}H_{386}N_{58}S_2O_{78}$.

Viimasel ajal on tehtud suuri avastusi valkude molekuli ehituse selgitamisel. Valgu molekuli ehituskivideks on a m i n o h a p p e d. Elusorganismides on avastatud enam kui 20 erinevat aminohapet. Seejuures asuvad need aminohapped valgu molekulis rangelt kindlaksmääratud järjestuses nagu tähed pikas sõnas. Tarvitseb seda järjestust veidi muuta ja «sõnasse» tekib viga. Seejuures tuleb arvestada, et enamiku valgumolekulide koostisse kuulub keskmiselt 500 aminohapet, mis on omavahel ühendatud ahelasse polüpeptiidiselt. Need ahelad ei ole sirged, vaid spiraalselt kokku keerdunud. Seega kujutavad valgud endast looduslikke kõrgmolekulaarseid ühendeid.

3. Valkude omadused.

Agregaatolekult on valgud kas vedelas, poolvedelas või tahkes olekus. Esimesed kuuluvad näiteks kanamuna või vereplasma koostisse. Lihaste valgud on poolvedelad, juuste ja küünte valgud aga tahked.

Mõned valgud lahustuvad vees, teised valgud lahustuvad vees vaid soolade, leeliste või hapete juuresolekul.

Katse 1. Võtame kolme katseklaasi munavalge vesilahust.* Esimesse katseklaasi lisame mõned tilgad küllastunud naatriumkloriidi lahust, teise — 2—3 tilka naatriumhüdrokksiidi lahust. Kui võrdleme esimese ja teise katseklaasi sisu kolmandaga, siis osutuvad need läbipaistvamateks.

Valkude lahustumisel vees tekivad kolloidlahused.

Valgud ei sula ega aurustu, soojendamisel nad koaguleeruvad, kõrgemal temperatuuril aga lagunevad.

Hapete ja soolade toimel valgud koaguleeruvad.

Katse 2. Võtame kahte katseklaasi 1—2 ml valgu lahust (kanamuna valk). Esimesse katseklaasi lisame tilkhaaval küllastunud vasksulfaadi lahust, samal ajal segame lahust kuni helbelise sademe moodustumiseni. (Tuleb vältida reaktiivi liiga, milles sade lahustub.) Teises katseklaasis oleva valgu lahuse kallame katseklaasi, milles on 1—2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Kallamisel hoiame lämmastikhappega katseklaasi kaldu, nii et valgu lahus ei seguneks lämmastikhappega, vaid jääks kihina selle peale. Valgu lahuse ja happe piirile moodustub hägune rõngas — koaguleerunud valk.

Valgu lahusele lisandatud soola lahus või hape põhjustavad valgu koagulatsiooni ja sadestumist. Sõltuvalt koagulatsiooni põhjustanud aimest võib sadestunud valk olla kas tugevasti või vähe muutunud. Sadestamine sooladega (näiteks keedusoolaga) põhjustab tavaliselt valgus väiksemaid muudatusi, sest keedusoola lisa-

* Munavalge lahuse valmistamiseks lahustada kanamunavalge 100—120 ml destilleeritud vees ja filtreerida.

misel saadud sadet on võimalik uuesti lahustada ning saada-val valgu lahusel on jälle endised omadused. Valgu sadestamine raskemetalli (vase, plii jt.) sooladega aga põhjustab valgus sügavaid muudatusi ning koaguleerunud valk uuesti ei lahustu.

Valkude olemasolu saab kindlaks teha söestumisprooviga: selleks tuleb uuritavat ainet põletada. Valkude olemasolul aine söestub ning seejuures on tunda kärsahaisu. Keemias kasutatakse valkude sisalduse kindlakstegemiseks värvusreaktsioone. Neist tähtsamad on ksantoproteiin- ja biureetreaktsioon.

Ksantoproteiinreaktsioon.

Katse 3. Võtame katseklaasi veidi munavalge lahust ja kontsentreeritud lämmastikhapet. Soojendame. Valk koaguleerub ja muutub kollaseks. Siis lisame ettevaatlikult kontsentreeritud ammoniumhüdrokksiidi lahust liias, seejuures lahus ja koaguleerunud valk muutuvad oranžiks.

Ksantoproteiinreaktsioon kulgeb ka madalal temperatuuril, kuid aeglaselt. Kollane plekk, mis tekib nahale sattunud kontsentreeritud lämmastikhappe tilga toimetel, on ksantoproteiinreaktsiooni tulemuseks, s. t. ta tekib naha valkude reageerimisel lämmastikhappega. Nimetus «ksantoproteiin» on tuletatud kreeka-keelsetest sõnadest *xantos* — kollane ja *protein* — valk.

Biureetreaktsioon.

Katse 4. Võtame katseklaasi 5 ml valgu lahust, lisame 0,3 ml 10 %-list naatriumhüdrokksiidi lahust ja tilkhaaval 5 %-list vask-sulfaadi lahust kuni violetse värvuse ilmuniseni.

Valkude soojendamisel veega hapete või leeliste juuresolekul, samuti ka teatud fermentide toimetel lagunevad valgud lihtsamateks aineteks. Valgud hüdrolüüsuvad, s. t. valgu keerukad molekulid lõhustuvad. Hüdrolüüsil tekivad esmalt peptoonid. Peptoonid on keeruka ehituse ja polüpeptiidse struktuuriga ained, mis omadustelt sarnanevad valkudega, kuid mille molekulkaal on viimaste omast väiksem. Edasisel hüdrolüüsil muutuvad peptoonid ikka vähem ja vähem keerukateks aineteks. Valkude hüdrolüüsi lõppsaaduseks on aminohapped.

Seega toimub valkude hüdrolüüs järkjärguliselt:

valgud $\rightarrow$ peptoonid $\rightarrow$ aminohapped.

Kuna valgud koosnevad amfoteersete omadustega aminohapetest, siis on nad ka ise amfoteersed.

4. Valkude kasutamine.

Valke ja neid sisaldavaid aineid kasutatakse toiduna ja looma-söödana ning nad on tooraineks paljude tööstussaaduste valmistamisel. Villast ja siidist valmistatakse riiet. Luude ja nahajäätmete keetmisel veega saadakse liimi, sealhulgas ka želatiini. Viimast kasutatakse kondiitritööstuses ning fotopaberite ja filmide valmistamisel. Valkude töötlemisega on seotud toornahkade parkimine, piimast juustu, kohupiima ja kaseiini saamine jne.

5. Valkude osa eluprotsessides.

Looma ja inimese organismid on võimelised oma kehalvalke moodustama peamiselt ainult valmiskujul saadud toiduvalkudest. Seega toimub organismis ainult valkude ümberkujundamine. Toiduga organismi sattunud valgud lõhustuvad aminohapeteks. Viimased imenduvad peensoole seina kaudu verre. Verrega kanduvad nad maksa, samuti teistesse elunditesse ja kudedesse ning kasutatakse organismi enese valkude valmistamiseks ja muudeks otstarveteks.

Erinevates organismi osades on ka erinevad valgud. Juuste, küünte, sulgede ja sarvede koostisse kuulub tahke valkaine (keratiin). Mitmed valgud on organismi rakkude mehhaanilisteks tuge-deks (sellest ka nende üldnimetus — tugivalgud) ja nad täidavad seega loomorganismi rakkudes sama otstarvet, mida tselluloos taimerakkudes.

Rakutuumas ja protoplasmas on valgud peamiselt vedelas ning poolvedelas olekus. Seal toimuvad keerukad eluprotsessid.

Elavas organismis leiduvate valkude hulgas on rida katalü-saatorina toimivaid valke, mida nimetatakse fermentideks. Fermendid, mida organismis leidub väga väikestes kogustes, on võimelised muutma keemiliselt suuri ainekoguseid. Fermentide toimel muutuvad keerukad lahustumatud toitained lihtsamateks ja lahustuvateks aineteks, mis imenduvad seejärel läbi soole seinte verre. Igale fermentile on oma spetsiifiline mõju. Nii näiteks ei mõjuta valku lõhustav ferment pepsiin süsivesikuid ega rasvu. Sedasama võib öelda ka sooltes leiduva fermenti trüpsiini kohta.

Sisesekreetsiooninäärmed eritavad oma sekreedi ehk nõre vahe-tult verre. Selles sekreedis leidub erilisi aineid, nn. hormone, mis avaldavad väga tugevat toimet kogu organismile. Näiteks kõhunäärmes valmiv hormoon insuliin on valkaine, mis regu-leerib süsivesikute ainevahetust. Insuliini puudusel organismis tekib glükoosi rohkem kui normaalselt, mille tõttu liigne glükoos eraldub uriiniga (suhkruhaigus).

Valkude hulka kuulub hemoglobiin, mis põhjustab vere

punase värvuse. Hapnik liitub kergesti hemoglobiiniga ja kandub oksühemoglobiini kujul kopsudest kõikidesse koerakkudesse.

Valkainete hulka kuuluvad ka antikehad. Need on ained, mis esinevad vereplasmas või tekivad seal nakkushaiguste vältel võitluseks haigusidudega. Antikehad muudavad organismi nakkushaiguste suhtes immuunseks. Raskete haiguste, näiteks difteeria vältimiseks süstitakse organismi antikehasid sisaldavat raviseerumit.

Põllumajanduse seisukohalt on suure tähtsusega valgurikka toidu kasutamine loomasöödana. NLKP KK veebruaripleenumil 1964. a. märgiti, et meie teadlased on sünteetilise valgu tootmise probleemi juba lahendanud teaduslikult ja eksperimentaalselt ning nüüd seisab ülesanne selles, et hakata valku tootma tööstuslikus mastaabis ja rahuldada põllumajanduse vajadused.

Valgurikka loomasöödana kasutatakse ka söödapärmi. Meie vabariigis hakati seda tootma 1959. a. Tallinna V. Kingissepa nimelise Tselluloosi- ja Paberikombinaadi juurde ehitatud söödapärmitehhis. Varemil aastail lasti paberivabriku jääkveed otse merre. Need jääkveed sisaldavad umbes 1,8% suhkrut, mida võivad toiduks kasutada pärmiseened. Nüüd puhastatakse jääkveed kahjulikest väevliühendest ja juhitakse kultiveerimishõlde, kus kasvatatakse pärmiseeni. Tekkiv käärimisvaht on pärmiseenterikas. Vaht puhastatakse, kuivatatakse ja pakitakse kottidesse. Söödapärm sisaldab üle 50% valku ja mitmeid vitamiine ning seda kasutatakse vasikate, sigade ja kodulindude toitmiseks. Söödapärm aktiveerib organismis toimuvaid biokeemilisi protsesse ning tekitab isu.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada valkude leidumisest looduses.
2. Jutustada valgu molekulide ehitusest.
3. Nimetada valkude omadusi.
4. Kuidas määrata kindlaks valkude olemasolu?
5. Milles seisneb valkude hüdroolüüs?
6. Kuidas kasutatakse valke?
7. Iseloomustada valkude osatähtsust elutegevusprotsessides.
8. Põletada tuletiku leegis järgmisi kiudaineid: a) puuvillaniiti, b) siidniiti, c) villase riide tükikest. Eralduva lõhna järgi otsustada, milline kiudaine on valgulise ehitusega.
9. Arvutada lämmastiku sisaldus aminoäädikhappes ja aminokaproonhappes.

XII PEATÜKK.

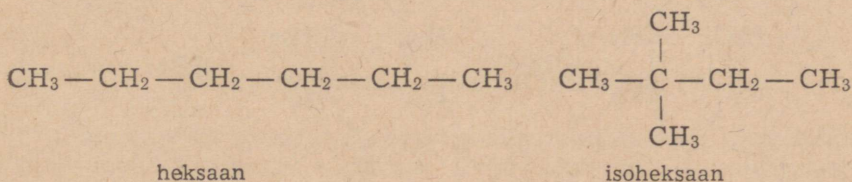
ORGAANILISE KEEMIA EDUSAMMUD.

§ 1. BUTLEROVI ORGAANILISTE AINETE EHITUSE TEOORIA TÄHTSUS KAASAJAL.

A. Butlerovi poolt 1861. a. esitatud orgaaniliste ainete ehituse teooria on orgaanilise keemia teoreetiliseks aluseks. See teooria võimaldab orienteeruda miljonitesse ulatuva süsinikuuhendite tohutuse mitmekesisuses.

Butlerovi õpetuse tähtsaimaks järelduseks on väide, et ühendi omadused ei sõltu ainult molekuli koostisest, vaid ka aatomite paigutusest molekulis. Olles eespool tundma õppinud tähtsamaid orgaaniliste ühendite klasse, võime orgaaniliste ainete ehituse teooria alusel teha mõningaid järeldusi.

Võrdleme omavahel heksaani (C_6H_{14}) isomeere.



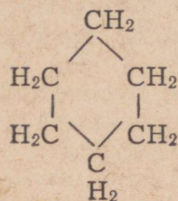
Tabel 34.

Heksaani ja isohexaani omaduste võrdlus.

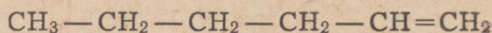
	Heksaan	Isoheksaan
Keemispunkt	+68,7°	+49,7°
Sulamispunkt	-95,3°	-99,7°
Erikaal	0,660	0,649

Tabelist näeme, et isomeeride keemispunktid erinevad üksteisest ligi 20° võrra, samuti erinevad ka muud füüsikalised konstandid. Järelikult süsiniku aatomite teistsugune paigutus molekulis tingib ka teistsuguseid omadusi.

Vaatleme ühendeid, mille koostis vastaks valemile C_6H_{12} .



tsükloheksaan



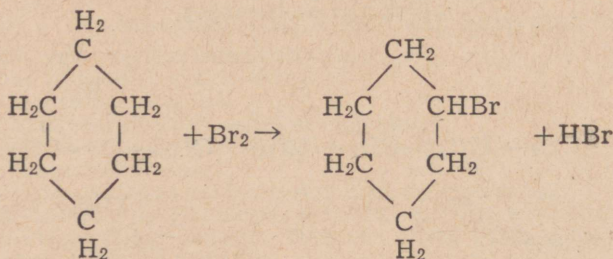
hekseen

Tabel 35.

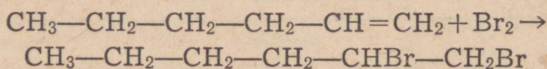
Tsükloheksaani ja hekseeni omaduste võrdlus.

	Tsükloheksaan	Hekseen
Keemispunkt	+80,7°	+ 63,5°
Sulamispunkt	+ 6,5°	-139,8°
Erikaal	0,7786	0,673

Peale erinevuste füüsikaliste konstantide osas täheldame erinevust ka keemilistes omadustes. Tsükloheksaan sarnaneb keemiliste omaduste poolest küllastunud süsivesinikega. Ta koostisse kuuluvad vesiniku aatomid on asendatavad broomiga.



Hekseenile on aga iseloomulikud liitumisreaktsioonid. Ta liidab kergesti broomi:



Funktsionaalsed rühmad määravad iga ühendiklassi iseloomulikud omadused. Alkohole iseloomustab hüdroksüülrühm ($-\text{OH}$),

aldehüüde — aldehüüdrühm ($-\text{CHO}$), happeid — karboksüülrühm ($-\text{COOH}$), nitroühendeid — nitrorühm ($-\text{NO}_2$), amiine — aminorühm ($-\text{NH}_2$) jne. Kui võrrelda üksteisega ühendite $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ ja $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ valemid, siis järeldub, et esimene neist kuulub alkoholide, teine aga eetrite hulka. Esimene neist reageerib naatriumiga ja moodustab alkoholaadi, teine aga naatriumiga tavalistel tingimustel ei reageeri. Mõlemas ühendis on aga süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomite arv ühesugune ning üldkujul võiksime mõlema ühendi valemi väljendada kujul $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Kõik need näited tõestavad, et aine omadused sõltuvad aatomite vastastikusest asendist molekulis.

Teades aatomite paigutust molekulis, saab ennustada aine omadusi ja vastupidi, lähtudes aine omadustest, võib teha järeldusi molekuli struktuuri kohta. Seega on Butlerovi teooria võtmeks uute ühendite sünteesimisel ning sellel teorial baseerub kogu kaasaegse keemiatööstuse edu.

Eespool tundaõpitud erinevate orgaaniliste ühendite klassid ja nende iseloomulikud omadused on esitatud lisas nr. 2 (lk. 240).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Loetleda ja selgitada Butlerovi teooria tähtsamaid seisukohti.
2. Kirjutada kõik pentaani isomeeride valemid.
3. Kirjutada kõik butüleenis isomeeride valemid, arvestades, et isomeersus on tingitud nii süsiniku aatomite ahela hargnevusest kui ka kaksiksideme erinevast asetusest süsiniku aatomite ahelas.
4. Kirjutada reaktsioonide võrrandid: a) propanooli reageerimine kaaliumiga, b) butaanhappe reageerimine naatriumhüdrosiidiga, c) propaanhappe reageerimine naatriumiga, d) butanooli reageerimine kloorvesinikuga, e) pentaani reageerimine klooriga, f) penteeni reageerimine broomiga, g) d-metüüleetri põlemine, h) benseeni reageerimine klooriga, i) tolueni põlemine.

§ 2. TÖÖSTUSLIK ORGAANILINE SÜNTEES.

Orgaaniliste ühendite suurtööstuslik tootmine on keemiatööstuse üheks tähtsamaks haruks. Toodetakse siin ju plastmasse, kautšukit, keemilisi kiudaineid, ravimeid, värvaineid, mürkkemikaale ja palju muud, mida vajavad teised rahvamajandusharud ning millest sõltub nii tehniline progress kui ka rahva heaolu.

Kuni möödunud sajandi keskpaigani saadi orgaanilisi ühendeid vahetult loodusest. Inimkonna vajaduste kasvuga ei jõua aga loodus neid rahuldada. Teame, et lammast annab aastas paar kilogrammi villa, siidiuss kogu eluaja vältel 0,5 g siidniiti, heveapuu annab ööpäevas ainult 160 g kautšukit. Nende andmete põhjal võib arvutada, kui suured peaksid olema lambakarjad või kautšukiistandused, et rahuldada inimkonna tarvidusi. Pealegi vajatakse niisuguste omadustega aineid, mida looduses ei leidu.

Sünteesikeemia võimaldab toota tehismaterjale, mille omaduste mitmekülgsus võimaldab neid kasutada kõikjal. Kaasajal baseerub maailma orgaanilise sünteesi tööstus peamiselt kivisöe, nafta, põlevkivi, loodusliku gaasi ja teiste põlevate maavarade keemilisel töötlemisel.

Järgnevas tabelis antakse ülevaade põlevate maavarade töötlemisel saadavatest produktidest.

Tabel 36.

Põlevatest maavaradest saadavad produktid.

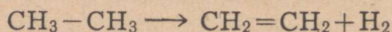
Nimetus	Töötlemisviis	Peamised saadused
Kivisüsi	koksistamine veegaasi tootmine utmine	koks, NH ₃ , kivisöetõrv (sisaldab rikalikult aromaatsed ühendeid), benseen, koksigaas (CO, H ₂ , CH ₄) CO, H ₂ poolkoks, õli (bensiin, diisliõli, fenoolid), uttevesi (fenoolid, karboksüülhapped), gaas
Põlevkivi	gaasistamine	gaas (H ₂ , CO, küllastunud ja küllastumata süsivesinikud), koks
Nafta	destilleerimine	bensiin, petrooleum, masuut
Looduslik gaas	puhastamine lisandeist	metaan ja ta homoloogid

Tabelist näeme, et kütuse töötlemise peamiseks saadusteks on süsinikoksiid, vesinik, küllastunud ja küllastumata süsivesinikud ja aromaatsed üendid. Nende keemilisel töötlemisel saadakse aga jällegi uusi keemilisi ühendeid. Seejuures kasutatakse järgmisi töötlemisviise.

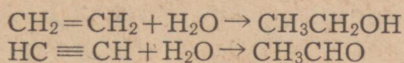
1. Krakkimine. Kasutatakse loodusliku gaasi, nafta fraktsioonide (eriti masuudi) jne. lõhustamiseks. Kõrge temperatuuri toimetel (tavaliselt ka katalüsaatorite juuresolekul) lõhustuvad suuremad molekulid väiksemateks. Seejuures võivad moodustuda küllastunud ning küllastumata süsivesinikud ja aromaatsed üendid.

2. Hüdrogeenimine — vesinikuga reageerimise protsess. Vedelate rasvade muutmine tahkeks.

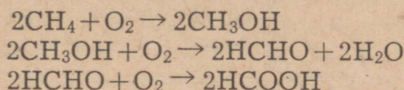
3. Dehüdrogeenimine — vesiniku kõrvaldamine. Küllastunud süsivesinikest küllastumata süsivesinike moodustumise protsess kõrge temperatuuri ja katalüsaatorite toimetel:



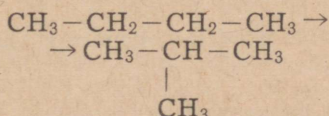
4. Hüdratatsioon — vee liitmise protsess:



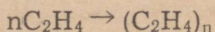
5. Oksüdatsioon — reageerimine hapnikuga. Seejuures võivad süsivesinikest moodustuda alkoholid, aldehüüdid ja karboksüülhapped:



6. Isomerisatsioon — katalüsaatorite ja temperatuuri toimel isomeeride moodustumine:

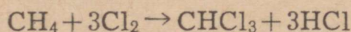


7. Polümerisatsioon — molekulide liitumine kõrgmolekulaarseks ühendiks:

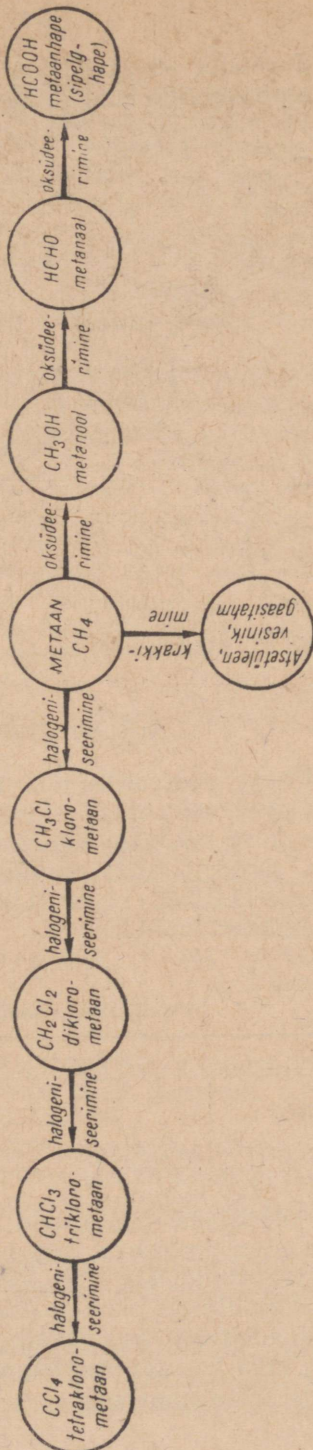


8. Polükondensatsioon — molekulide reageerimisel moodustub kõrgmolekulaarne ühend, seejuures vabaneb madalmolekulaarne aine (tavaliselt vesi).

9. Halogeniseerimine — halogeenide sisseviimine orgaanilise aine molekuli:

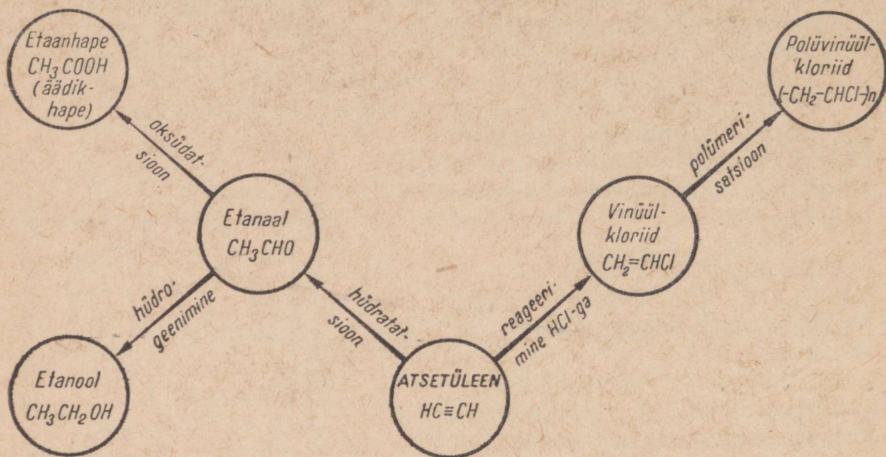


Peale selle kasutatakse orgaanilises sünteesis veel reageerimist mitmete teiste ainetega, nagu lämmastikhappega (nitreerimine), väävelhappega (sulfoneerimine), samuti nitroühendite taandamist amiinideks jne.



Joonis 82. Metaanist saadavate produktide edasise töötlemise võimalusi.

Joonistel 82 ja 83 esitatakse põlevatest maavaradest saada-
vate produktide edasise keemilise töötlemise võimalusi.



Joonis 83. Atsetüleenist saadavate produktide edasise töötlemise võimalusi.

§ 3. SÜNTEESIKEEMIA EDUSAMMUD.

Üheks sünteetika keemia kõige perspektiivsemaks ja tormilise-
malt arenevaks alaks on plastmasside tootmine. Plastmasside toot-
mise kasv on kogu maailmas suurem iga teise tööstusharu kas-
vust. Eriti jõudsalt on plastmasside tootmine suurenenud Nõu-
kogude Liidus, nagu ilmneb järgmistest andmetest (toodang
tuhandetes tonnides).

Tabel 37.

Plastmasside tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1953. a.	1960. a.	1963. a.	1965. a.	1970. a.
103,6	332	580	950	3500—4000 (plaan)

Paljud plastmassiliigid on metalli tugevuse ja puidu kergu-
sega, mõned neist on isegi korgist kergemad. Neil on kummi elast-
sus ja graniidi kõvadus. Läbipaistvuselt võivad nad ületada klaasi,
happekindluselt plaatina, elektriisolatsiooniomadustelt kummi jne.
Masinaehituses asendavad plastmassid musti ja värvilisi metalle
ning neid kasutatakse hammasrataste, laagrite ja muude masina-
osade valmistamiseks.

1970. a. on ette nähtud kasutada masinaehituses ja elektro-tehnikas 1,1 miljonit tonni plastmasse ja sünteetilisi vaike. Plastmassidega asendatakse pool miljonit tonni värvilisi metalle ja ligi 3 miljonit tonni valtsmetalli ning torusid. See võimaldab kokku hoida 500 miljonit rubla kapitaalmahutustelt ja omahinna alandamisel vähemalt 920 miljonit rubla. Tööjõukulu väheneb aga umbes 55 miljonit inimtööpäeva aastas.

Plastmasse on hõlbus töödelda: neid võib lõigata, puurida, liimida, pressida, valada vormidesse jne. Plastmassesemed ei vaja värvimist ega korrodeeru.

Kasutades polüetüleenist veetorusid, ei ole karta torude lõhke-mist (elastsuse tõttu), kui vesi neis külmub. Polüetüleenkelmet kasutatakse ka põllumajanduses katmikmaterjalina ning kasvu-hoonetes. Ta laseb läbi nii ultravioletti kui ka valguskiiri ning on hea soojusisolaator.

Plastmasside, eriti klaasplastide kasutamine ehitustegevuses vähendab ehituste kaalu. Klaasplast kujutab endast klaasniitidega armeeritud plastmassi. Temast valmistatakse uksi, aknaraame, katuseid ning isegi vannitube. Niisugune vannituba koos sisustu-sega kaalub umbes 150 kg (metallvann kaalub aga üksinda üle 100 kg).

Teiseks kiiresti arenevaks keemiatööstuse haruks Nõukogude Liidus on keemiliste kiudainete tootmine. Iseloomustuseks vaat-leme järgmist tabelit (toodang tuhandetes tonnides).

Tabel 38.

Keemiliste kiudainete tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1928. a.	1940. a.	1950. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.	1970. a.
—	0,2	11,1	24,2	166,0	310	444	1350 (plaan)

Tänu paljudele headele omadustele (vastupidavus, kortsu-matus, meeldiv välisilme jm.) on keemilisest kiust kangaste, triko-taaztoodete ja karusnaha järele suur nõudmine.

Kaprooni baasil toodetakse vastupidavat ja elastset lõnga, mil-lest valmistatakse venivaid ujumiskostüüme, sukki ja sokke. Need esemed venivad 2—4 korda, pärast seljast võtmist omandavad aga esialgse suuruse.

Kuna kaproonniidid on tunduvalt tugevamad looduslikest kiu-dudest, siis kasutatakse neid jalatsite õmblemisel, autokummide kordi valmistamiseks jm.

Kloriinkiud on vastupidavat hõõrdumisele ja keemiliste ainete toimele, seepärast valmistatakse neist mööblikangaid, põranda-riideid ja autoistmekatteid. Kloriinpesu kandmisel tekivad keha

ja pesu vahelise hõõrdumise tulemusena elektrilaengud, mis mõjuvad tervendavalt reuma ja radikuliidi puhul.

Lavsaankiud sarnanevad väliselt villaga. Neist valmistatakse mantli- ja ülikonnariiet, mis ei kortsu ning on koi- ja hallituskindel.

Nitroonkiust valmistatakse sooje ja pehmeid kampsuneid.

Süntetiliste kiudude väike erikaal, suur tugevus ja väike soojusjuhtivus võimaldavad neid kasutada väga erinevatel aladel. Neist valmistatud magamiskotid, telgid, kalapüügivahendid ning karusnahku imiteerivad tehisnahad on leidnud tarbijaskonnas sooja vastuvõtu. 1970. aastaks kasvab keemiliste kiudude toodang 1 350 000 tonnini, s. t. toodang suureneb 1963. aastaga võrreldes 4,4 korda.

NLKP XXII kongressil ja hilisematel pleenumitel pöörati suurt tähelepanu keemiatööstuse tooraine iseloomule. Vastuvõetud otsustes nõutakse toiduainelise tooraine kasutamise lõpetamist tehnilisteks vajadusteks. Toiduainete kasutamine seebi ja pesemisvahendite, värnitsa ja määrdeainete, liimide ja lakkide jt. ainete tootmiseks ei ole rahvamajanduslikult õigustatud. Keemiatehastes toodetavad sünteetilised materjalid asendavad toiduaineid. Nii näiteks kulutati palju teravilja ja kartuleid etanooli tootmiseks (viimane on lähteaineks sünteetilise kautšuki valmistamisel). Etanooli saab aga toota ka nafta krakkgaasides sisalduvast etüleenist või siis puidujäätmete hüdrolüüsil. Viimasel ajal on välja töötatud uued sünteetilise kautšuki liigid naftatöötlemisgaaside baasil.

Lähemal ajal suureneb oluliselt taimekasvustimulaatorite ja kahjurite tõrjevahendite tootmine. 1970. aastaks suureneb see 7,5 korda (võrreldes 1963. aastaga).

Sünteesikeemia tungib üha enam arstiteadusesse. Organismi elutegevuse ja ainevahetuse aluseks on biokeemilised protsessid, mida saab mõjutada orgaaniliste ühenditega. Orgaanilise keemia saavutusi kasutatakse edukalt ravimite, antibiootikumide, hormoonide, vitamiinide jm. tootmiseks. Kõrgmolekulaarsetest ühenditest valmistatakse vigastatud või kõrvaldatud organismi osade asemel uusi. Nii valmistatakse orgaanilisest klaasist lõualuu, põlvkederluu jt. proteese, lavsaanist kunstlikke veresooni, kirurgias kasutatakse vinoolkiust niite jne.

Keemiatööstus on see, mis kõige kiiremini ja kõige väiksema vahendite kuluga võimaldab suurendada rahvatarbeesemete tootmist ja saavutada tõusu põllumajanduses. Keemiatööstuse kiirendatud arenemine loob kõik tingimused rahvamajanduse igakülgseks kemiseerimiseks ning kommunistliku ühiskonna materiaaltehnilise baasi loomiseks.

Praktilised tööd.

PRAKTIINE TÖÖ NR. 1.

1. Süsinikdioksiidi molekulkaalu määramine.

Töövahendid:

- | | |
|--|------------------------|
| 1) tehnilised kaalud | 4) kolb (koos korgiga) |
| 2) kaaluvihid | 5) mensuur |
| 3) Kippi aparaat CO ₂ saamiseks | |

Töö käik. Kaaluda tehnilistel kaaludel korgiga varustatud kuiv kolb, mille kaelale on tehtud märk, mis näitab, kui sügavalt on kork suudmes. Juhtida kolbi Kippi aparaadist 7 minuti vältel süsinikdioksiidi, sulgeda siis kolb korgiga (korgi alumine osa ulatugu märgini kaelal) ja kaaluda. Kolvi mahu määramiseks täita kolb kaelal oleva märgini veega ja mõõta siis mensuuriga vee maht.

Vajalikud andmed määrgime järgmiselt:

Kolvi kaal koos õhu ja korgiga	<i>a</i>
Kolvi kaal koos süsinikdioksiidi ja korgiga	<i>b</i>
Kolvi maht	<i>c</i>
Õhu kaal kolvis	<i>d</i>
(selle arvutame, teades, et 1 l õhku kaalub normaaltingimustel 1,293 g)	

Tühja kolvi kaal $e = a - d$

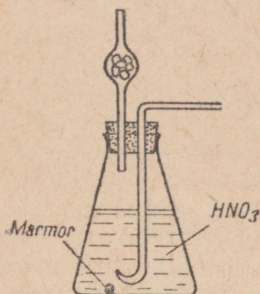
Süsinikdioksiidi kaal kolvis $f = b - e$

Lähtudes õhu ja süsinikdioksiidi kaalust (*d* ja *f*) arvutada süsinikdioksiidi suhteline tihedus õhu suhtes ja molekulkaal. Võrrelda katseliselt määratud süsinikdioksiidi molekulkaalu teoreetilisega.

2. Kaltsiumkarbonaadi sisalduse määramine marmoris.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1) lahjendatud lämmastikhape | 4) kaltsiumkloriiditoru |
| 2) marmoritükikesed | 5) gaasijuhtetoru (korgiga) |
| 3) kolb (50 ml) | 6) tehnilised kaalud |



Joonis 84. Kaltsiumkarbonaadi sisalduse määramine marmoris.

Töö käik. Koostada seade vastavalt joonisele 84. Täita kolb umbes pooleni lahjendatud lämmastikhappega ja kaaluda siis kogu katseseade tehnilistel kaaludel. Samuti kaaluda oasuurune marmoritükk. Asetada ettevaatlikult marmoritükk kolbi ja sulgeda see kiiresti korgiga, mida läbivad gaasijuhte- ja kaltsiumkloriiditoru. Kui kogu marmoritükk on reageerinud ja süsinikdioksiidi eraldumine lakanud, juhtida läbi gaasijuhtetoru mõne minuti vältel õhku, et kõrvaldada kolvis olevat süsinikdioksiidi. Kaltsiumkloriiditorus olev kaltsiumkloriid takistab veeauru eraldumist. Siis kaaluda katseseade uuesti.

Katseseadme kaal	a
Marmoritüki kaal	b
Katseseadme kaal (pärast reaktsiooni)	c

Katsel eraldunud süsinikdioksiidi kogus $d = (a + b) - c$

Arvutada eraldunud süsinikdioksiidi koguse järgi kaltsiumkarbonaadi sisaldus marmoris.

PRAKTIINE TÖÖ NR. 2.

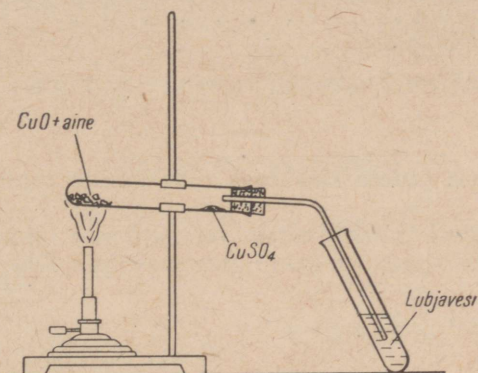
1. Süsiniku ja vesiniku kvalitatiivne määramine.

Töövahendid:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1) lubjavesi | 4) veevaba vasksulfaat |
| 2) vask(II)oksiid | 5) kuiv katseklaas |
| 3) uuritav süsivesinik või aine, mis sisaldab süsinikku ja vesinikku (suhkur) | 6) gaasijuhtetoru (korgiga) |
| | 7) katseklaas |
| | 8) tehnilised kaalud |

Töö käik. Segada kuivas katseklaasis 0,1—0,2 g uuritavat süsivesinikku (või ainet, mis sisaldab süsinikku ja vesinikku)

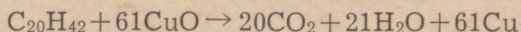
1—2 g vask(II)oksiidiga. Sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kinnitada katseklaas statiivi külge nii, et katseklaasi põhi oleks veidi kõrgemal katseklaasi suudmest (joonis 85). Katseklaasi sisse suudme juurde asetada veevaba vasksulfaadi kristalle. Gaasijuhtetoru teine ots asetada lubjavekke. Kuumutada põletiga uuritava aine ja vask(II)oksiidi segu. Mis juhtub lubjaveega? Milliseks muutuvad kuumutatava katseklaasi suudme juures olevad valge värvusega veevaba vasksulfaadi kristallid? Seletada toimuvat.



Joonis 85. Orgaanilise aine analüüsideade.

Kui lubjavesi on muutunud häguseks ja veevabast vasksulfaadist on moodustunud kristallhüdraat, eemaldada katseklaas, milles on lubjavesi, nii et gaasijuhtetoru ots oleks lubjaveest väljas. Siis lõpetada kuumutamine. Mispärast ei või kuumutamist kohe lõpetada?

Kui uuritavaks aineks on parafiin ($C_{20}H_{42}$), siis kuumutamisel vask(II)oksiidiga kulgeb järgmine reaktsioon:



2. Niiskuse määramine tahkes kütuses.

Töövahendid:

- | | |
|---|----------------------|
| 1) tahke kütus (süsi, pruunsüsi, põlevkivi) | 4) tehnilised kaalud |
| 2) uhmer | 5) eksikaator |
| 3) keeduklaas (25—50 ml) | 6) tiiglitangid |
| | 7) termostaat |

Töö käik. Kaaluda kuiva keeduklaasi 1—2 g peenekshõõrutud kütust ja kuivatada siis termostaadis temperatuuril

102—105°C umbes ühe tunni vältel. Pärast kuumutamist lasta keeduklaasil eksikaatoris jahtuda ja kaaluda siis uuesti. Kaaluvahe näitab niiskuse hulka kütuses. Arvutada niiskuse protsendiline sisaldus kütuses.

Keeduklaasi kaal tühjalt	<i>a</i>
Keeduklaasi kaal koos kütusega	<i>b</i>
Kütuse kaal	$c = b - a$
Keeduklaasi kaal koos kütusega pärast kuumutamist	<i>d</i>
Niiskuse hulk	$e = b - d$
Niiskusesisaldus kütuses $V = \frac{e}{c} 100\%$	

3. Lenduvate ainete sisalduse määramine tahkes kütuses.

Kütuste puhul nimetatakse lenduvateks aineteks gaasilisi aineid, mis tekivad kütuse kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1) tahke kütus | 5) eksikaator |
| 2) tehnilised kaalud | 6) tiiglitangid |
| 3) elektriahi | 7) tellis- või silikaatkivi |
| 4) tiigel koos kaanega | |

Töö käik. Kaaluda kuiv tiigel algul tühjalt (ühes kaanega) ja siis koos umbes 1 g tahke kütusega. Jälgida, et tiigel oleks hoolikalt suletud kaanega ja viia siis 7-ks minutiks elektriehju, mille temperatuur on 850°C. Pärast seda jahutada tiiglit õhus tellis- või silikaatkivil umbes 5 minutit ja lasta lõpuks eksikaatoris jahtuda kuni toatemperatuurini. Kaaluda tiigel uuesti. Alg- ja lõppkaalu vahe näitab lenduvate ainete ja niiskuse sisaldust kütuses. Teades niiskuse sisaldust (vt. eelmine praktiline töö), arvutada lenduvate ainete sisaldus kütuses.

Tiigli kaal (koos kaanega)	<i>a</i>
Tiigli kaal (koos kaanega) kütusega	<i>b</i>
Kütuse kaal	$c = b - a$
Tiigli (koos kaanega) ja kütuse kaal pärast kuumutamist	<i>d</i>
Lenduvate ainete kaal	$e = b - d$
Kütuse niiskusesisaldus protsentides	<i>V</i>
Lenduvate ainete sisaldus kütuses	$L = \frac{e}{c} 100 - V (\%)$

4. Määrdeõlide viskoossuse määramine.

Töövahendid:

- 1) 2 erinevat määrdeõli (võib kasutada ka taimeõli)
- 2) 2 katseklaasi korkidega

Töö käik. Määrdeõlide suhtelist viskoossust saab ligikaudselt hinnata järgmise katsega. Täita kaks ühesuurst katseklaasi erinevate õlidega nii, et pärast sulgemist jääks katseklaasi 0,3—0,5 ml õhku. Pöörata üheaegselt katseklaasid põhjaga ülespoole ja jälgida õhumullikeste liikumise kiirust kummaski õlis. Kumb õli on viskoossem? Teha võrdluskatse veega.

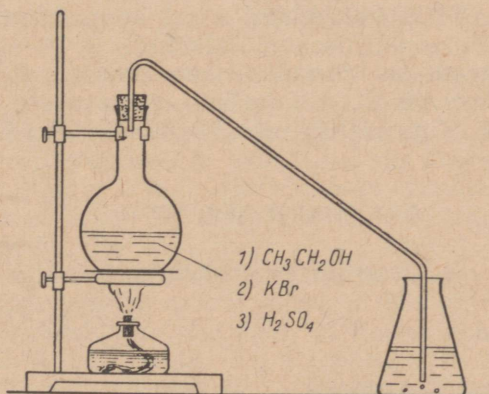
PRAKILINE TÖÖ NR. 3.

1. Bromoetaani saamine.

Töövahendid:

- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1) kontsentreeritud väävelhape | 8) tehnilised kaalud |
| 2) kaaliumbromiid | 9) jää |
| 3) etanool | 10) asbestvõrk |
| 4) 50 ml ümarkolb | 11) põleti ja tikud |
| 5) 50 ml kooniline kolb | 12) jaotuslehter |
| 6) klaastoru | 13) termomeeter |
| 7) mensuur (10 ml) | |

Töö käik. Võtta kolbi 5—6 ml etanooli, 5—6 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 5 g kaaliumbromiidi. Sulgeda kolb kor-



Joonis 86. Bromoetaani saamine.

giga, mida läbib painutatud klaastoru — jahuti. Klaastoru teine ots asetada koonilisse kolbi — vastuvõtjasse —, mis on täidetud vee ja jää seguga (joonis 86). Soojendada kolbi ettevaatlikult ja jälgida veest raskema õlika vedeliku — bromoetaani — kogunemist vastuvõtjasse. Bromoetaani madala keemispunkti tõttu (38°C) tuleb teda jahutada. Kui õlikaid bromoetaani tilku vastuvõtjasse enam ei kogune, siis lõpetada kuumutamine. Kallata vastuvõtjas sisalduv bromoetaan koos veega (ilma jääta) jaotuslehtrisse, lasta kihistuda ja eraldada siis bromoetaan.

Kirjutada reaktsiooni võrrand bromoetaani tekkimise kohta.

2. Estrite saamine.

Töövahendid:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------|
| 1) kontsentreeritud väävelhape | 5) katseklaasid |
| 2) etanool | 6) mensuur |
| 3) kontsentreeritud äädikhape | 7) keeduklaasid |
| 4) isopentanool (isoamüülalkohol) | |

a) Etüülatsetaat.

Töö käik. Võtta katseklaasi umbes 1 ml kontsentreeritud äädikhapet, niisama palju etanooli ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segada, soojendada lahust keemiseni ja kallata siis suuremasse keeduklaasi, kus on külm vesi. Tutvuda estri lõhnaga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Isopentüülatsetaat (isoamüülatsetaat).

Töö käik. Võtta katseklaasi 1 ml kontsentreeritud äädikhapet, 1 ml isopentanooli (isoamüülalkoholi) ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segada, soojendada lahust keemiseni ja keeta mõne minuti vältel. Siis kallata suuremasse keeduklaasi, kus on külm vesi. Tutvuda lõhnaga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

PRAKTILINE TÖÖ NR. 4.

1. Rasvade ekstraheerimine.

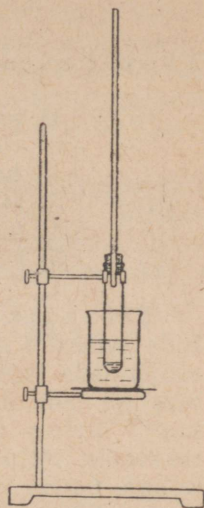
Töövahendid:

- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1) lina- või päevalilleseemned | 4) kuiv katseklaas |
| 2) bensiin | 5) kork |
| 3) uhmer | 6) klaastoru |

- 7) klaastoru (50 cm)
- 8) statiiv
- 9) kuiv keeduklaas või klaasplaat
- 10) põleti ja tikud
- 11) asbestvõrk

Töö käik. Võtta kuiva katseklaasi veidi uhmris peenestatud lina- või päevalilleseemneid, lisada 3—5 ml bensiini, sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti — ja kinnitada siis katseklaas statiivi külge vertikaalselt (joonis 87), nii et katseklaas asetseks keeduklaasis, milles on keev vesi. Umbes 5 minuti pärast valada katseklaasist veidi lahust kuiva keeduklaasi või klaasplaadile ja lasta bensiinil aurustuda. Aurustumise kiirendamiseks võib klaasplaati või keeduklaasi hoida kõrgel põleti leegi kohal (Ettevaatust! Bensiini aarud süttivad kergesti.)

Jälgida, mis jääb klaasile pärast bensiini aurustumist.



Joonis 87. Rasvade ekstraheerimine.

2. Seebi keetmine.

Töövahendid:

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 1) naatriumhüdroksiid | 5) keeduklaas |
| 2) searasv | 6) klaaspulv |
| 3) küllastunud naatriumkloriidi lahus | 7) klaasplaat |
| 4) tehnilised kaalud | 8) statiiv asbestvõrguga |
| | 9) põleti ja tikud |

Töö käik. Lahustada keeduklaasis 50 ml vees 4 g naatriumhüdroksiidi ja lisada saadud lahusele väikeste osade kaupa 4 g searasva. Katta keeduklaas pealt klaasplaadiga ja keeta asbestvõrgul. Kui lahus hakkab väga vahutama, siis katkestada mõneks ajaks keetmine. Pärast 45-minutist keetmist eemaldada katteklase ja keeta lahust umbes üks tund, segades keeduklaasi sisu aegajalt klaaspulgaga. Vee auramise võrra lisada vahepeal vett juurde. Siis jahutada keeduklaasi väljastpoolt. Seebi väljasoolamiseks lisada küllastunud naatriumkloriidi lahust, seejuures seep kerkib pinnale. Eraldada seebikiht ja tutvuda tema pesemisomadustega. Kirjutada keemiline võrrand seebi moodustumise reaktsiooni kohta.

Märkus. Kasutades vee asemel alkoholset keskkonda (15 ml vett + 25 ml etanooli), saab seebikeetmise aega oluliselt lühendada.

3. Seebi rasvhappesisalduse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|----------------------|--------------------|
| 1) seep | 6) keeduklaas |
| 2) 10%-line väävel- | (100 ml) |
| hape | 7) mensuur |
| 3) tehnilised kaalud | 8) statiiv asbest- |
| 4) nuga | võrguga |
| 5) klaaspulk | 9) põleti ja tikud |

Töö käik. Peenestada seep väikesteks tükikesteks ja kaaluda sellest 5 g keeduklaasi. Lisada 50 ml destilleeritud vett ja soojendada lahust, segades samaaegselt klaaspulgaga, kuni kogu seep on lahustunud. Siis lisada lahusele 10 ml 10%-list väävelhapet. Lahus muutub häguseks vees lahustumatute rasvhapete tekkimise tõttu. Lasta keeduklaasil jahtuda (asetada keeduklaas külma vette), mitte eemaldada klaaspulka lahusest. Kui rasvhapete kiht on tardunud, võtta klaaspulk keeduklaasist ja tekkinnud avause kaudu valada vedelik keeduklaasist välja. Keeduklaasi jäänud rasvhapped koguda filterpaberile, pressida filterpaberi vahel kuivaks ja kaaluda.

Teades katseks võetud seebi kaalu (5 g), väljendada rasvhapete sisaldus seebis protsentides.

4. Sünteetiliste pesemisvahendite ja seebi omaduste võrdlemine.

Töövahendid:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1) pesupulber «Novost» | 5) fenoolftaleiini lahus |
| 2) seep | 6) kaltsiumkloriidi lahus |
| 3) 1%-line pesupulbri «Novost» | 7) lahjendatud soolhape |
| lahus | 8) destilleeritud vesi |
| 4) 1%-line seebi lahus | 9) katseklaasid |

Töö käik.

1. Võtta ühte katseklaasi 1—2 ml «Novosti» lahust, teise katseklaasi niisama palju seebi lahust ja lisada kummassegi paar tilka fenoolftaleiini lahust. Teha järeldus, kumba pesemisvahendit on otstarbekam kasutada leeliste suhtes tundlike kiudainete, näiteks villasest riidest esemete pesemisel.

2. Võtta ühte katseklaasi noaotsatäis pesupulbrit «Novost», teise niisama palju hästi peenestatud seebipulbrit ja lisada mõlemasse katseklaasi 2—3 ml destilleeritud vett. Siis loksutada katse-

klaase, kuni mõlemasse moodustub vaht. Järgnevalt valada katseklaasidesse 2—3 ml kaltsiumkloriidi lahust ja loksutada uuesti. Miks ei moodustu nüüd mõlemasse katseklaasi ühepalju vahtu? Kirjutada reaktsiooni võrrand vees lahustumatu kaltsiumseebi tekkimise kohta. Teha järeldus seebi ja pesupulbri «Novost» kasutamise kohta pesemisel karedas vees.

3. Võtta ühte katseklaasi 2—3 ml «Novosti» lahust, teise nii-sama palju seebi lahust ja lisada siis katseklaasidesse 3—4 tilka lahjendatud soolhapet. Loksutada. Võrrelda vahu tekkimist. Teha järeldus pesupulbri ja seebi kasutamise kohta happelises keskkonnas pesemiseks.

PRAKTILINE TÖÖ NR. 5.

Eksperimentaalülesandeid.

1. On antud benseen ja bensiin (sisaldab küllastumata süsi-vesinikke). Millise reaktiiviga ja kuidas tõestada neid aineid?
2. Lähtudes metanoolist või etanoolist, saada vesinikku ja tõestada viimase olemasolu.
3. On antud kolm katseklaasi: ühes on etanool, teises formaliin ja kolmandas naatriumatsetaadi lahus. Tõestada katseliselt, millises katseklaasis on mingi aine.
4. Tõestada katseliselt, et a) polüetüleeni, b) suhkru koostisse kuulub süsinik ja vesinik.
5. On antud kaks katseklaasi: ühes on kristalne fenool ja teises naatriumatsetaat. Tõestada katseliselt, millises katseklaasis on kumbki aine.
6. Võtta katseklaasi 2 ml oleiinhapet ja lisada paar tilka broomivett. Seletada toimuvat.
7. Valmistada vask(II)hüdrosiidi ja lisada sellele glütseriini. Seletada toimuvat.
8. Määrata, kas uuritav vedelik kuulub a) alkoholide, b) aldehüüdide või c) karboksüülhapete hulka.
9. Lähtudes etanoolist saada a) etanaal, b) etüülatsetaat.
10. Määrata, kas uuritav aine on tärklis või glükoos.
11. Ühes katseklaasis on glükoosi lahus, teises sahharoosi lahus. Määrata, kummas katseklaasis on kumbki aine.
12. Tõestada, et a) sahharoos, b) glükoos, c) tärklis sisaldavad süsinikku.
13. Ühes katseklaasis on tärklise lahus, teises — seebi lahus. Määrata katseliselt, millises katseklaasis on kumbki aine.
14. Võtta katseklaasi tuletikupea suurune kogus mingit rasvhapet, lisada 2 tilka fenoolftaleiini lahust, 1 tilk 2%-list naatriumhüdrosiidi lahust ja segada klaaspulgaga, kuni vaarikpunane värvus kaob. Seletada toimuvat.

Aniliini saamine benseenist.

Aniliini saamise protsess benseenist koosneb kahest osast. Kõigepealt benseen nitreeritakse nitrobenseeniks ning siis taandatakse viimane aniliiniks.

1. Nitrobenseeni saamine.

Töövahendid:

- | | |
|--------------------------------|---------------|
| 1) kontsentreeritud lämmastik- | 4) kolb |
| hape | 5) kork |
| 2) kontsentreeritud väävelhape | 6) klaastoru |
| 3) benseen | 7) keeduklaas |

Töö käik. Võtta kolbi 3 ml kontsentreeritud väävelhapet, 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ning, jahutades kolbi väljastpoolt külma veega, lisada 2 ml benseeni. Sulgeda kolb korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti (benseeni ja nitrobenseeni aurude kondenseerimiseks) —, segada siis kolvi sisu hoolikalt ja asetada suuremasse, kuumas veega täidetud keeduklaasi. Soojendada reaktsioonisegu kuumas vees umbes 10—15 minutit ning kallata see keeduklaasi, milles on vesi. Nitrobenseen kui veest raskem vedelik koguneb tilkadena keeduklaasi põhjale. Kallata vedelik nõrutades pealt ära, lisada uuesti vett ja pesta nitrobenseeni mitu korda nõrutamisega.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

2. Aniliini saamine.

Töövahendid:

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1) tsingitükikesi või | 5) kloorlubi |
| rauapulbrit | 6) kolb |
| 2) kontsentreeritud | 7) kork |
| soolhape | 8) klaastoru |
| 3) 30—35% -line | 9) jahuti |
| naatriumhüdrok- | 10) katseklaas |
| siidi lahus | 11) jaotuslehter |
| 4) naatriumkloriid | |

Töö käik. Kallata eelmises katses saadud nitrobenseen koos vähese hulga veega kolbi, lisada 4 ml kontsentreeritud soolhapet,

3—4 g tsingitükikesi (või 4—5 g rauapulbrit) ja sulgeda kolb koriga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti. Soojendada kolbi, kuni vesiniku eraldumine muutub intensiivseks. Aeg-ajalt loksutada hoolikalt kolvi sisu ning lasta reaktsioonil kulgeda niikaua, kuni reaktsioonisegul ei ole enam oluliselt nitrobenseeni lõhna (umbes 15 minutit).

Reaktsioonil tekkinud aniliini eraldamiseks lisada 30—35 %-list naatriumhüdrokksiidi lahust. Algul sadestub tsinkhüdroksiid, mis aga leelise liias lahustub. Siis koostada seade, nagu on näidatud joonisel 80. Jahuti teine ots on asetatud katseklaasi, viimane on aga suuremas külma veega täidetud keeduklaasis. Kolvi soojendamisel aniliin destilleerub koos veega, koguneb katseklaasi ja ümbritseva külma vee tõttu jahtub. Destillatsiooni tulemusel saadakse aniliini ja vee emulsioon. Emulsiooni lõhkumiseks lisada tahket naatriumkloriidi. Segada ja lasta vedelikel kihistuda. Alumine kiht on naatriumkloriidi lahus, ülemine — aniliin. Eraldada aniliin jaotuslehtri abil ja teha kirdlaks, et reaktsiooni tulemusena tekkis tõepoolest aniliin (reaktsioon kloorlubjaga; aniliin-musta saamine).

Kirjutada nitrobenseeni taandamisreaktsiooni võrrand.

PRAKILINE TÖÖ NR. 7.

Toiduainete analüüs.

1. Piimasaaduste happelisuse määramine.

a) Piima happelisuse määramine.

Piima ja piimasaaduste happelisust väljendatakse Thörneri kraadides ($^{\circ}\text{T}$), mis näitab, mitu milliliitrit 1 n naatriumhüdrokksiidi lahust kulub 1 l piima neutraliseerimiseks. Või teisiti: 100 ml piima neutraliseerimiseks vajalik 0,1 n naatriumhüdrokksiidi milliliitrite arv.

Töövahendid:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| 1) fenoolftaleiini lahus | 5) bürett |
| 2) piim | 6) pipett (10 ml) |
| 3) destilleeritud vesi | 7) kolb (100 ml) |
| 4) 0,1 n naatriumhüdrokksiidi lahus | |

Töö käik. Võtta pipetiga kolbi 10 ml piima, lisada umbes 20 ml destilleeritud vett, mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja segada. Täita bürett 0,1 n naatriumhüdrokksiidi lahusega ning

tiitrida siis piima naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuse ilmuniseni (värvus peab püsima vähemalt üks minut).

Arvutus: korrutades tiitrimiseks kulunud naatriumhüdroksiidi milliliitrite arvu kümnega, saame piima happelisuse Thörneri kraadides ($^{\circ}\text{T}$).

Piima happelisus on tavaliselt $16\text{--}19^{\circ}\text{T}$. Kui piima happelisus on üle 27°T , siis keetmisel niisugune piim «läheb kokku». Toatemperatuuril kalgendub piim siis, kui happelisus on üle 60°T .

b) Kefiiri või hapupiima happelisuse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1) kefiir või hapupiim | 5) pipett (10 ml) |
| 2) fenoolftaleiini lahus | 6) kooniline kolb (100 ml) |
| 3) destilleeritud vesi | 7) bürett |
| 4) 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahus | |

Töö käik. Võtta pipetiga koonilisse kolbi 10 ml kefiiri või hapupiima, 20 ml destilleeritud vett ning segada hoolikalt. Lisada mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja tiitrida 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuse ilmuniseni (värvus peab püsima vähemalt üks minut).

Arvutus: korrutades tiitrimiseks kulunud naatriumhüdroksiidi milliliitrite arvu kümnega, saame piima happelisuse Thörneri kraadides.

Kefiiri ja hapupiima happelisus on tavaliselt $80\text{--}120^{\circ}\text{T}$.

c) Kohupiima happelisuse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| 1) kohupiim | 5) tehnilised kaalud |
| 2) fenoolftaleiini lahus | 6) kooniline kolb (korgiga) |
| 3) destilleeritud vesi | 7) klaaspulk |
| 4) 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahus | 8) bürett |

Töö käik. Kaaluda koonilisse kolbi 5 g kohupiima, lisada vähehaaval 50 ml sooja destilleeritud vett (vee temperatuur $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$) ja segada seejuures hoolikalt klaaspulgaga. Sulgeda kolb korgiga ja loksutada tugevasti. Siis lisada mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja tiitrida 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuseni (värvus peab püsima vähemalt üks minut).

Arvutus: korrutades tiitrimiseks kulunud naatriumhüdroksiidi

milliliitrite arvu 20-ga, saame kohupiima happelisuse Thörneri kraadides.

Kaubastatava kohupiima happelisus on järgmine:

kõrgema sordi kohupiim	—	happelisus mitte üle	200° T;
I sordi kohupiim	—	”	220° T;
II sordi kohupiim	—	”	240° T.

2. Kaseiini eraldamine piimast.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1) destilleeritud vesi | 5) lehter |
| 2) 10 %-line äädikhape | 6) filterpaber |
| 3) piim | 7) pipett (5 ml) |
| 4) pipett (5 ml) | |

Töö käik. Võtta katseklaasi 5 ml piima, 5 ml destilleeritud vett ja 1—1,5 ml 10 %-list äädikhapet, loksutada lahust ja jälgida piima valkainete (kaseiini) sadestumist helvetena. Umbes 5 minuti pärast (kui valkained on sadestunud) filtreerida lahust. Pesta filterpaberile jäänud kaseiini destilleeritud veega ja kuivatada termostaadis umbes 50° C juures. Filtraati kasutada piimasuhkru määramiseks.

3. Piimasuhkru tõestamine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------|--------------------|
| 1) vasksulfaadi lahus | 3) katseklaas |
| 2) naatriumhüdroksiidi lahus | 4) põleti ja tikud |

Töö käik. Piimasuhkru avastamiseks kasutada filtraati, mis saadi piimast pärast kaseiini eraldamist (vt. kaseiini eraldamine piimast). Kuna piimasuhkur sisaldab aldehüüdrühma, siis kasutada tema tõestamiseks reaktsiooni vask(II)hüdroksiidiga.

Võtta katseklaasi mõned tilgad lahjendatud vasksulfaadi lahust ja niisama palju lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust. Lisada tekkinud vask(II)hüdroksiidi sademele eelmises töös saadud filtraati, loksutada ja soojendada. Punase vask(I)oksiidi tekkimine tõestab piimasuhkru olemasolu.

Lehmapiimas sisaldub 4—4,5% piimasuhkrut (laktoosi).

Kirjutada reaktsiooni võrrandid, võttes piimasuhkru valemiks $C_{11}H_{21}O_{10}CHO$.

4. Jahu või jahusaaduste niiskusesisalduse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------|-----------------|
| 1) jahu | 4) eksikaator |
| 2) portselantiigel (kaanega) | 5) tiiglitangid |
| 3) termostaat | |

Töö käik. Kaaluda kuiv portselantiigel algul tühjalt, siis aga koos 5 g jahuga ning asetada termostaati. Kuivatada jahu temperatuuril 125—130°C 40—45 minutit ning lasta siis tiiglit jahutada eksikaatoris kuni toatemperatuurini. Kaaluda. Kaaluvahe näitab niiskuse hulka jahus.

Tühja portselantiigli kaal	a
Portselantiigli kaal koos jahuga	$b = a + 5$
Portselantiigli kaal koos jahuga pärast kuumutamist	c
Jahu kaal pärast kuumutamist	$d = c - a$
Jahu niiskusesisaldus $x = \frac{5-d}{5} 100\%$	
Jahu niiskusesisaldus on tavaliselt 12%.	

5. Jahu happelisuse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1) fenoolftaleiini lahus | 5) kooniline kolb (150 ml) |
| 2) 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahus | 6) mensuur |
| 3) jahu | 7) tehnilised kaalud |
| 4) bürett | 8) klaaspulk |

Töö käik. Võtta koonilisse kolbi 40—50 ml destilleeritud vett ja klaaspulgaga segades viia kolbi vähehaaval 5 g jahu. Loksutada ja segada, kuni jahu on veega ühtlaselt segunenud. Lisada mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja tiitrida 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuseni, mis ei kao ühe minuti vältel.

Arvutus

$$x = \frac{a \cdot 100}{b \cdot 10}$$

x — happelisus kraadides;

a — tiitrimiseks kulunud 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahuse milliliitrite arv;

b — jahu kaalutis.

Jahu happelisust kasutatakse jahu värskuse hindamiseks. Pikaajalisel seismisel toimuvad jahus mitmesugused biokeemilised protsessid, mille tulemusena moodustuvad happelised ühendid.

Jahu happelisus ei tohi ületada järgmisi piire:

nisupüül, I sort	— kuni 2,5°;
nisupüül, II sort	— kuni 3,5°;
rukkipüül	— kuni 3,5°;
rukkijahu	— kuni 5°.

Jahu happelisust väljendatakse happekraadides, mis näitab 100 grammis jahus sisalduvate hapete neutraliseerimiseks kulunud 1 *n* naatriumhüdroksiidi lahuse milliliitrite arvu.

PRAKTIINE TÖÖ NR. 8.

Polümeeride süntees.

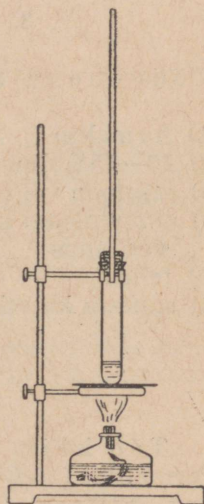
1. Stürooli polümerisatsioon.

Töövahendid:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1) stürool | 3) katseklaasid |
| 2) bensoüülperoksiid või kaaliumperoksodisulfaat või vesinikperoksiid | 4) statiiv koos asbestvõrguga |
| | 5) põleti ja tikud |

Töö käik. Võtta katseklaasi 2—3 ml stürooli ja nõöpnõelapea suurune kogus bensoüülperoksiidi. Viimase puudumisel võib kasutada ka kaaliumperoksodisulfaati ($K_2S_2O_8$) või 2—3 tilka vesinikperoksiidi. Vesinikperoksiidiga kulgeb polümerisatsioonireaktsioon mõnevõrra aeglasemalt.

Kinnitada katseklaas statiivi külge vertikaalselt, nii et katseklaasi põhi toetub asbestvõrgule (joonis 88), ning soojendada ettevaatlikult. Kui stürool hakkab energiliselt keema, tõsta katseklaas asbestvõrgult nii palju kõrgemale, et keemine oleks rahulik. 25—30 minuti pärast muutub katseklaasi sisu venivaks siirupitaoliseks massiks, mis on hästi märgatav, kui katseklaasi jahutada külma veega. Stürooli polümerisatsioonil moodustub polüstürool.



Joonis 88. Stürooli polümeriseerimine.

2. Metüülmetakrülaadi polümerisatsioon.

Töövahendid:

- | | |
|---|-------------------|
| 1) metüülmetakrülaat | 5) pikk klaastoru |
| 2) bensoüülperoksiid või
kaaliumperoksodisulfaat | 6) statiiv |
| 3) katseklaasid | 7) keeduklaas |
| 4) kork | 8) termomeeter |
| | 9) põleti |

Töö käik. Võtta katseklaasi 2—3 ml metüülmetakrülaati ja nõöpnõelapea suurune kogus bensoüülperoksiidi või kaaliumperoksodisulfaati. Sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib pikk klaastoru (jahuti), ja kinnitada siis katseklaas statiivi külge vertikaalselt nii, et ta asub samal ajal veel kuuma veega täidetud keeduklaasis. Soojendada keeduklaasi, nii et vee temperatuur oleks katse vältel 85—95° C. Umbes 10—15 minuti pärast muutub katseklaasi sisu viskoosseks ja 30—40 minuti pärast tardub. Lasta katseklaasil jahtuda ja purustada siis katseklaas. Jälgida katsel moodustunud polümetüülmetakrülaadi läbipaistvust. Saadud polümeeri nimetatakse sageli orgaaniliseks klaasiks ehk pleksiklaasiks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand metüülmetakrülaadi tekkimise kohta ja üks lõik polümerisatsioonireaktsiooni võrrandist. Milks kasutatakse reaktsioonil kaaliumperoksodisulfaati?

3. Fenoolformaldehüüdvaigu saamine.

Töövahendid:

- | | |
|---|----------------------|
| 1) formaliin | 7) mensuur |
| 2) 10—15%-line soolhape | 8) tehnilised kaalud |
| 3) atsetoon või etanool | 9) klaasplaat |
| 4) ammoniaagi kontsentreeritud
vesilahus | 10) vineeritükk |
| 5) fenool | 11) põleti ja tikud |
| 6) suurem katseklaas | 12) keeduklaas |
| | 13) asbestvõrk |

a) novolakkvaik

Töö käik. Võtta suuremasse katseklaasi 2,5 g fenooli, 5 ml formaliini (40%-list metanaali vesilahust) ja 6—7 tilka lahjendatud soolhapet (10—15%-list soolhapet). Soojendada katseklaasi nõrgalt mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Siis lõpetada soojendamine ja lasta lahusel kihistuda. Alumise kihi moodustab fenoolformaldehüüdvaik, ülemise — vesi. Kallata vee-

kiht pealt ära ja lasta helekollasel vaigul tarduda katseklaasis-või valada see klaasplaadile.

Osa vaigust lahustada atsetoonis või etanoolis. Saadud lakiga katta vineeri- või plekitükk.

Võtta osa vaiku kuiva katseklaasi ja soojendada pehmenemiseni. Lasta siis uuesti jahtuda. Seletada, mispärast kuulub novolakkvaik termoplastiliste vaikude hulka.

Kirjutada üks lõik reaktsiooni võrrandist.

b) resoolvaik

Töö käik. Võtta suuremasse katseklaasi 1 g fenooli, 2,5 ml formaliini ja 0,3—0,5 ml ammoniaagi kontsentreeritud vesilahust. Soojendada katseklaasi asbestvõrgul mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Lasta katseklaasil jahtuda. Lahus kihistub seejuures. Valada siis veekiht vaigu pealt ära ja kallata vaik katseklaasist välja klaasi- või plekitükile ning lasta tarduda.

Võrrelda resoolvaiku novolakkvaiguga (lahustuvus, kuumutamise).

Kirjutada üks lõik reaktsiooni võrrandist.

4. Aminoplasti valmistamine.

Töövahendid:

- | | |
|-------------------------|--------------------|
| 1) formaliin | 4) katseklaas |
| 2) karbamiid | 5) põleti ja tikud |
| 3) lahjendatud soolhape | |

Töö käik. Võtta katseklaasi 4—5 ml formaliini ja lahustada selles karbamiidi kuni küllastunud lahuse moodustumiseni. Siis lisada lahusesse üks tilk lahjendatud soolhapet, soojendada keemiseni ja eemaldada katseklaas põleti leegist. Eksotermilise reaktsiooni tõttu keemine jätkub, lahus muutub häguseks ja seejärel tahkeks.

Katset võib läbi viia ka järgmiselt. Valmistada algul katseklaasis küllastunud karbamiidi lahus formaliinis, soojendada keemiseni ja kallata tikutoosi. Pärast soolhappe lisamist mass tardub.

Plastmasside ja kiudainete identifitseerimine (äratundmine).

1. Plastmassid.

Töö käik. Plastmassi liikide tundmaõppimiseks võrrelda plastmasside näidiste omadusi allpool esitatava iseloomustusega.

Polüetüleen. Polüetüleeneseemed on tavaliselt valge värvusega ja poolläbipaistvad (on ka värvilist polüetüleeni). Pind tundub puudutamisel rasvane, ilma lõhnata. Polüetüleen põleb sinaka leegiga, eraldades parafiini lõhna. Lahustub orgaanilistes lahustites (C_6H_6 , CCl_4 , $C_6H_5CH_3$ jt.). On termoplastiline. Polüetüleeneseemed ujuvad veepinnal.

Polüvinüülkloriid (plastikaat, viniplast). Polüvinüülkloriidist esemed on mitmesuguse värvusega ning plastifikaatoritest tingituna omapärase lõhnaga. Lahustub dikloroetaanis. Põleb tugevasti tahmava leegiga. Temperatuuril $50-60^{\circ}C$ pehmeneb, $115-120^{\circ}C$ juures laguneb, kusjuures lagunemisprodukt (HCl) muudab sinise lakmuspaberi punaseks.

Polüvinüülkloriidi kindlakstegemiseks kasutatakse Beilsteini reaktsiooni. Selleks kuumutada leegis vasktraati, lasta traadil õhus veidi jahtuda, asetada vastu uuritavat materjali ning lasta seal täiesti jahtuda. Pärast seda viia vasktraat uuesti põleti leeki. Leegi värvumine roheliseks näitab, et uuritav materjal sisaldab halogeeni (on polüvinüülkloriid). Reaktsioon on väga tundlik. Kuna uuritavale pinnale jääb kuumast traadist siiski märgatav jälg, on soovitatav reaktsioon läbi viia eseme niisugusel osal, mis kasutamisel otseselt silma ei paista.

Fluoroplast (polütetrafluoroetüleen, teflon). Kontsentree-ritud happed, leelised, halogeenid, vesinikperoksiid ja teised tugevad hapendajad ei reageeri fluoroplastiga. Ta on kuumuskindel (kuni $+300^{\circ}C$). Fluoroplast ei põle, kõrgemal temperatuuril ta laguneb, eraldades teravat lõhna. Väliselt sarnaneb ta polüetüleeniga, kuna ta pind tundub puudutamisel rasvane. Eristamiseks asetada uuritavast materjalist esemed vette. Fluoroplastist esemed vajuvad põhja (erikaal 2,1—2,2), polüetüleeneseemed (erikaal 0,92) jäävad aga veepinnale ujuma.

Polümetüülmetakrülaad (pleksiklaas, orgaaniline klaas). Polümetüülmetakrülaad on värvusetu klaasitaoline materjal. Põleb sinaka pragiseva leegiga, levitades iseloomulikku lõhna. Soojendamisel depolümeriseerub. Lahustub paljudes orgaanilistes lahustites (dikloroetaan, estrid, aromaatsed süsivesinikud).

Polüstürool on värvusetu või värviline klaasitaoline materjal. Põleb tahmava leegiga. Lahustub paljudes orgaanilistes

lahustites. Kuumutamisel depolümeriseerub. Polüstüroolesemeid on kerge eristada polümetüülmetakrülaadist esemetest, kuna esimestel on klaasile iseloomulik kõla.

Tselluloid. Süütamisel põleb väga kiiresti. Lahustub atsetoonis ja estrites. Kui tselluloideset hõõruda riidega ja siis kiiresti nuusutada, on tunda kampri lõhna. See on tingitud sellest, et kamprit kasutatakse plastifikaatorina tselluloidi valmistamisel.

Aminoplastid (karbamiidvaigud). Kuumutamisel ei sula, vaid lagunevad, eraldades ebameeldivat amiinide lõhna. Lagunemisproduktid on aluselise reaktsiooniga. Aminoplastid ei lahustu üheski lahustis. Põleti leegis põlevad raskesti ning tahmata.

Fenoolformaldehüüdplastmassid (fenoplastid). Fenoplastid põlevad leegis, eraldades iseloomulikku fenooli lõhna. Keetes fenoplastist esemeid 20—30 minutit väheses vees, võib filtraadis broomivee abil tõestada fenooli olemasolu.

Plastmasside omadused on kokkuvõtlikult esitatud lisas 3 (lk. 244). Plastmassiliigi identifitseerimisel täita vihikus tabel.

Plastmasside identifitseerimine.

Proovi nr.	Lahustumine orgaanilistes lahustites (CCl_4 , C_6H_6)	Põlemiskatse	Suhtumine kuumutamisse	Iseloomulik tunnus (erikaal > 1 või < 1 , Beilsteini reakts., klaasi kõla, lõhn jne.)	Järeldus (plastmassi nimetus)
1	lahustub benseenis	põleb sinise leegiga, parafiini lõhnaga	sulab	ujub veepinnal	polüetüleen

2. Kiudainete identifitseerimine.

Tekstiilkiudainete kindlaksmääramisel on üheks lihtsamaks võtteks põletusproov.

Põletusprooviks tuleb viia uuritav kiud (soovitav pintseti abil) ettevaatlikult väikese leegi (võib kasutada isegi tikuleeki) kohale (kiudu hoida seejuures nurga all, mitte vertikaalselt), siis eemaldada kiud leegist, vaadelda ning nuusutada proovi. Seejuures tuleb silmas pidada: a) põlemise kiirust, b) lõhna, c) põlemisjääki (tuhka).

Vill ja looduslik siid põlevad aeglaselt ning kiu eemaldamisel leegist kustuvad. Põlemisel on tunda kärsahaisu. Põlemisjääk on habras musta värvusega kuulike.

Viskooskiud põlevad kiiresti, põlevale paberile iseloomuliku lõhnaga. Põlemisjäägiks on hallikas, kergesti pudenev tuhk.

Atsetaati kiud enne pehmenevad ning põlevad siis võrdlemisi kiiresti, kusjuures eraldub terav hapukas lõhn. Põlemisjäätiks on algul mullitaoline söestunud kuulike, hiljem valge tuhk.

Polüamiidkiud (kaproon, aniid, nailon) ei sütti, sulavad leegis aeglaselt liimitaoliseks massiks, seejuures eraldub terav lõhn. Kuumutamisel jääb — läikiv tumeda värvusega kuulike.

Polüesterkiud (lavsaan, terüleen) põlevad leegis ilma erilise lõhnata, eraldades tahma. Põlemisjäätiks — tumeda värvusega läikiv kuulike.

Polüvinüülkloriidkiud (kloriin, rovüül, PeCe-kiud) tõmbuvad leegis kiiresti kokku, levitades ebameeldivat kõrbelõhna.

Polüakrüülnitriilkiud (nitroon, orloon) tõmbuvad leegis kokku ja seejärel süttivad, tekitades põlemisel palju tahma. Erilist lõhna ei ole.

Kiudude kindlaksmääramiseks võib kasutada reageerimist kontsentreeritud lämmastikhappe, 10%-lise naatriumhüdrosiidilahuse ja atsetooniga. Seejuures juhendada lisas 1 (lk. 239) esitatud tunnustest.

Praktilise töö läbiviimisel joonistada vihikusse kiudude määramise tabel.

Tekstiilkiudude identifitseerimine.

Proovi nr.	Suhtumine kuumutamisse	Tuha iseloom	Reageerimine			Järeldus (kiu nimetus)
			kontsentreeritud lämmastikhappega	10%-lise naatriumhüdrosiidilahusega	atsetooniga	
1						
2						

Tekstiilkiudude omadused.

Kiu nimetus	Põletusproov	Põlemis- jääk	Reageerimine		
			kontsentree- ritud lämmas- tikhappega	10%-lise naat- riumhüdrok- siidi lahusega	atsetoo- niga
Vill, looduslik siid	põleb aeglaselt, kärсахais	must kuulike	pundub, värвub kollaseks	lahustub	ei lahustu
Viskooskiud	põleb kiiresti, põleva pa- beri lõhn	hall pu- denev tuhk	lahustub	pundub, lahustub	ei lahustu
Polüamiidkiud (kaproon)	pehmeneb, sulab liimi- taoliseks, terav lõhn	läikiv tume kuulike	lahustub	ei lahustu	ei lahustu
Polüesterkiud (lavsaan)	sulab ja põleb tahmava lee- giga, ilma lõhnata	läikiv tume kuulike	lahustub soojenda- misel	lahustub soojenda- misel	lahustub
Polüvinüül- kloriidkiud (kloriin)	pehmeneb, tõmbub lee- gis kokku, ebameeldiv kõrvetav lõhn	must kuulike	ei lahustu	ei lahustu	lahustub
Polüakrüül- nitriilkiud (nitron)	tõmbub leegis kokku, põleb tahmava lee- giga	tume tuhk	lahustub	ei lahustu	ei lahustu
Puuvill	ei sula, söestub ja põleb ühtlaselt	hallikas tuhk	ei lahustu	ei lahustu	ei lahustu

Ülevaade orgaaniliste ühendite klassifikatsioonist, ehitusest ja keemilistest omadustest.

Ühendite rühma nimetus	Üldvalem	Funktsionaalne rühm	Tähtsamad esindajad	Keemilised omadused
Küllastunud süsivesinikud (metaani homoloogid)	$C_n H_{2n+2}$	—	CH_4 metaan CH_3-CH_3 (C_2H_6) etaan $CH_3CH_2CH_3$ (C_3H_8) propaan	Asendusreaktsioonid: $CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$ Põlemine: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ Termiline lagunemine: a) $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (1200° C) b) $2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH + 3H_2$ (1500° C)
Küllastumata süsivesinikud a) etüleen- rida (sisaldavad kaksiksidet)	$C_n H_{2n}$	—	$CH_2=CH_2$ (C_2H_4) etüleen (eteen) $CH_3CH=CH_2$ (C_3H_6) propüleen (propeen) $CH_3CH_2CH=CH_2$ (C_4H_8) butüleen (buteen)	Liitumisreaktsioonid: a) $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2BrCH_2Br$ b) $CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$ c) $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$ Hüdrogeenimine: $CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$ Reageerimine $KMnO_4$ lahusega: $CH_2=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{O} HO-CH_2-CH_2-OH$ Polümerisatsioon: $n(CH_2=CH_2) \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$ Põlemine: $CH_2=CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

b) atsetüleenirids (sisaldavad kolmiksidet)	C_nH_{2n-2}	—	$CH \equiv CH(C_2H_5)$ atsetüleen (etüün) $CH \equiv C-CH_3$ (C_3H_4) propüün $CH \equiv C-CH_2-CH_3$ (C_4H_6) butüün	Põlemine: a) mittetäielik: $2C_2H_2 + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 2C$ b) täielik: $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 2H_2O + 4CO_2$ Liitumisreaktsioonid: $CH \equiv CH \xrightarrow{Br_2} CHBr = CHBr \xrightarrow{CHBr_2} CHBr_2 - CHBr_2$ $CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$ c) $CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$ (Kutšerovi reaktsioon) Hüdrokeenimine: $CH \equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3$
Aro-maatseid ühendeid Benseeni homologid	C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)	—	C_6H_6 benseen $C_6H_5CH_3$ toluen $C_6H_4(CH_3)_2$ ksüleen	Asendusreaktsioonid: a) $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$ b) $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$ Liitumisreaktsioonid: a) $C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$ b) $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$
Alkoholid	R—OH	Hüdrosüülrühm —OH	CH_3OH metanool (metüülalkohol) CH_3CH_2OH etanool (etüülalkohol) $CH_3CH_2CH_2OH$ propanool (propüülalkohol)	Metallidega reageerimisel moodustavad alkoholaate: $2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2CH_3ONa + H_2$ Põlemine: $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$ Dehüdratiseerumine: a) $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$ b) $2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3 + H_2O$ Oksüdeerumine: $2CH_3OH + O_2 \rightarrow 2HCHO + 2H_2O$ (katalüsaator Cu)

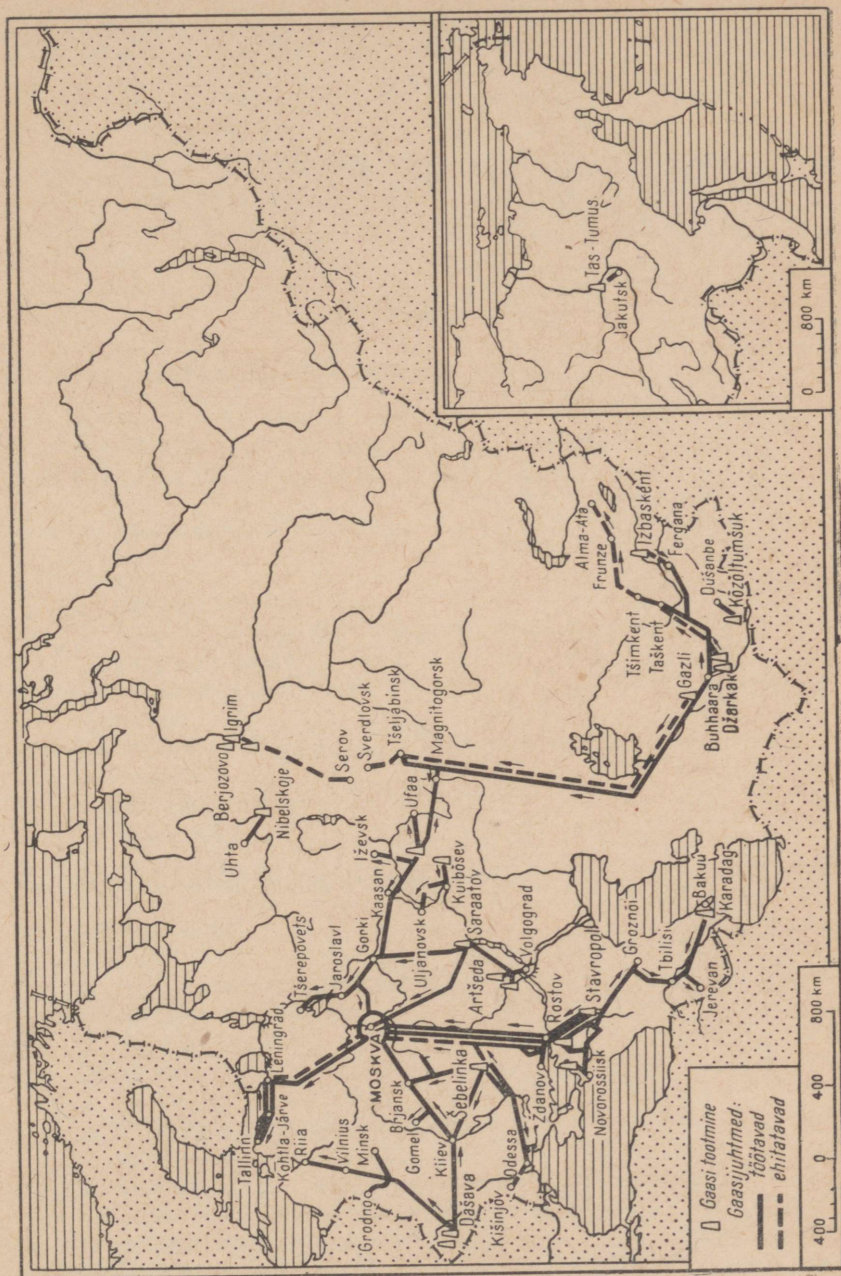
Ühendite rühma nimetus	Üldvalem	Funktsio- naalne rühm	Tähtsamad esindajad	Keemilised omadused
Alde- hüüdid	R-CHO	Alde- hüüd- rühm $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{H} \\ (-\text{CHO}) \end{array}$	HCHO metaanal (formaldehüüd) CH ₃ CHO etanaal (atsetaldehüüd) CH ₃ CH ₂ CHO propaanal (propioon- aldehüüd)	Oksüdeerimine: HCHO + Ag ₂ O → HCOOH + 2Ag Hüdrokeenimine: HCHO + H ₂ → CH ₃ OH Polümerisatsioon: nHCHO → (HCHO) _n Kondensatsioonireaktsioonil fenooliga moodustub vaik
Karbok- süül- happed	R-COOH	Karbok- süülrühm $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \\ (-\text{COOH}) \end{array}$	HCOOH metaanhape (sipelghape) CH ₃ COOH etaanhape (äädikhape) CH ₃ CH ₂ COOH propaanhape (pro- pioonhape)	Dissotsieerimine: CH ₃ COOH ⇌ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺ Reageerimine alustele, paljude metallide ja oksiididega: CH ₃ COOH + NaOH → CH ₃ COONa + H ₂ O Reageerimine alkoholiga (esterifitseerimine): CH ₃ COOH + CH ₃ OH → CH ₃ COOCH ₃ + H ₂ O
Estrid	R ₁ COOR ₂		CH ₃ COOCH ₃ äädikhappemetüülester (metüülatsetaat) CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ äädikhappeetüülester (etüülatsetaat)	esterifitseerimine $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \\ \xrightleftharpoons{\text{estri hüdrolüüs}} \\ \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Nitro- ühen- did	R-NO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	C ₆ H ₅ NO ₂ nitrobenseen	Taandumine: C ₆ H ₅ NO ₂ + 3H ₂ → C ₆ H ₅ NH ₂ + 2H ₂ O

Aminid	R-NH ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ -\text{N}- \\ \diagup \end{array}$	C ₆ H ₅ NH ₂ aniliin CH ₃ NH ₂ metüülamiin	Orgaaniline alus C ₆ H ₅ NH ₂ + HCl → C ₆ H ₅ NH ₂ · HCl
Happe- amliidid	R-CONH ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ (-\text{NH}_2) \\ \diagup \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \diagup \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ (-\text{CONH}_2) \end{array}$	NH ₂ C=O karbamiid NH ₂	
Amino- happed	R-COOH NH ₂	-COOH ja -NH ₂	NH ₂ -CH ₂ -COOH aminoetaan- hape (aminoäädikhape) NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ COOH aminopro- paanhape (aminopropioonhape)	Amfoteersed omadused: a) NH ₂ -CH ₂ COOH + NaOH → NH ₂ - -CH ₂ COONa + H ₂ O b) NH ₂ -CH ₂ COOH + HCl → HCl · NH ₂ - -CH ₂ COOH
Süsi- vesikud	C _m (H ₂ O) _n	Lihtsuhkrud C ₆ H ₁₂ O ₆ —	glükoos, fruktoos	Glükoosil on alkoholi ja aldehüüdi oma- dused (moodustab alkoholaate; hõbepeegli reaktsioon)
		Disahhariidid C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		Hüdrolüüs: C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O → C ₆ H ₁₂ O ₆ + C ₆ H ₁₂ O ₆ glükoos fruktoos
		Polüsahhariidid (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Polüsahhariidid (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n tärklis, tselluloos	Hüdrolüüs: (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n + nH ₂ O → nC ₆ H ₁₂ O ₆ (glükoos)

Plastmasside omadused.

Omadus	Nimetus		Polüetüleen	Polüvinüülkloriid	Polüme- tüülmeta- krülaat	Põlütü- rool	Kaproon	Amino- plastid	Feno- plastid	Tselluloid
Lahustuvus orgaanilistes lahustites			lahustub	lahustub	lahustub	lahustub	lahustub	ei lahustu	ei lahustu	lahustub
Põlemine			sinise leegiga, parafiini lõhn	tahmav leek	sinine pragi-sev leek	tahmav leek	leegiga ei sütti, sulab	raskesti	tahmav leek	kiiresti
Kuumutamisel katseklaasis			sulab	eraldub HCl	sulab	sulab	sulab	eraltu- vad amiinid, ammo- niaak, form- aldehüüd	eraltub fenool (lõhn)	süttib
Iseloomustavad, tüüpilised omadused			ujub vee- pinnal	Beil- steini reakt- sioon	klaasi- taoline, kuid ei oma klaasi kõla	klaasi- taoline, klaasi kõlaga	lahustub kergesti kontsent- reeritud hapetes (H ₂ SO ₄ , HCl)	esemetel fenooli lõhn	hõõru- misel riidega on tunda kampri lõhna	

Nõukogude Liidu gaasileiukohad ja -juhtmed.



SISUKORD

I peatükk. Orgaanilised ained ja orgaaniline keemia.

§ 1. Orgaanilised ja anorgaanilised ained	4
§ 2. Orgaaniline keemia — süsinikuühendite keemia	4
§ 3. Idealistlik õpetus «elujõust» ja selle alusetus	4

II peatükk. Küllastunud süsivesinikud.

§ 1. Metaan (CH_4)	7
1. Metaani omadused	8
2. Metaani ja tema halogeenderivaatide kasutamine	11
§ 2. Metaani homoloogiline rida	13
§ 3. Orgaaniliste ainete ehituse teooria	16
§ 4. Isomeeria	19
§ 5. Aatomite ruumiline paigutus ja kovalentne side süsivesinike molekulides	21
§ 6. Süsivesiniku radikaalid	24
§ 7. Tsükloparafiinid	25

III peatükk. Küllastumata süsivesinikud.

§ 1. Etüleen (eteen)	29
1. Etüleeni molekuli ehitus	29
2. Etüleeni keemilised omadused	30
3. Etüleeni kasutamine	34
4. Etüleeni saamine	35
§ 2. Polüetüleen	37
1. Polüetüleeni füüsikalised omadused	37
2. Polüetüleeni keemilised omadused	39
3. Polüetüleeni kasutamine	40
§ 3. Üldmõisteid kõrgmolekulaarsetest ainetest (polümeeridest)	41
1. Polümeeride molekulaal, struktuur ja omadused	41
2. Polümerisatsioonireaktsiooni kemism	42
§ 4. Etüleeni homoloogiline rida	43
§ 5. Dienenid ehk diolefiinid	46

§ 6.	Kautšuk ja kummi	47
1.	Looduslik kautšuk	48
2.	Loodusliku kautšuki koostis ja ehitus	49
3.	Süntetiline kautšuk	50
4.	Kautšuki vulkaniseerimine	56
§ 7.	Atsetüleen (etüün)	58
1.	Atsetüleeni laboratoorne saamine ja omadused	59
2.	Atsetüleeni tootmine tööstuses	63
3.	Atsetüleeni kasutamine	65

IV peatükk. **Aromaatsed süsivesinikud.**

§ 1.	Benseen (bensool)	67
1.	Benseeni molekuli ehitus	68
2.	Benseeni omadused	68
3.	Benseeni saamine ja kasutamine	71
§ 2.	Põllumajanduslikud mürgkemikaalid	73
§ 3.	Benseeni homologid	75
§ 4.	Stürool (fenüüleeten, stüreen)	77
§ 5.	Polüstürool	80
§ 6.	Butadieenstüroolkautšuk	82

V peatükk. **Põlevad maavarad**

§ 1.	Looduslikud gaasid	85
1.	Looduslike gaaside koostis	86
2.	Loodusliku gaasi tähtsamad leiukohad ja gaasijuhtmed Nõukogude Liidus	87
3.	Loodusliku gaasi keemiline töötlemine	88
§ 2.	Nafta ja naftasaadused	91
1.	Tähtsamad nafta leiukohad	91
2.	Nafta tootmine	92
3.	Nafta koostis ja omadused	94
4.	Nafta fraktsioneerimine ja fraktsioneerimissaadused	96
5.	Krakkimine	99
§ 3.	Bensiin mootorikütusena. Määrdeõlid	101
§ 4.	Kivisüsi. Koksikeemiatööstus	103
§ 5.	Põlevkivi ja selle töötlemine	108
1.	Põlevkivi	108
2.	Põlevkivi utmine	110
3.	Põlevkiviõli	110
4.	Põlevkivigaas	112
5.	Põlevkivituhk ja -koks	112
6.	Põlevkivi kompleksne kasutamine	112

VI peatükk. **Alkoholid ja fenoolid.**

§ 1.	Etanool ehk etüülalkohol	116
1.	Etanooli molekuli ehitus	116

2.	Etanooli füüsikalised omadused	117
3.	Etanooli keemilised omadused	117
4.	Etanooli kasutamine	119
5.	Etanooli tootmine	121
§ 2.	Metanool ehk metüülalkohol	125
§ 3.	Alkoholide homoloogiline rida	126
§ 4.	Etüleenglükool (etaandiool)	128
§ 5.	Glütseriin (propantriool)	129
§ 6.	Fenoolid	130

VII peatükk. Aldehüüdid.

§ 1.	Metanaal ehk formaldehüüd	134
1.	Metanaali molekuli ehitus	134
2.	Metanaali omadused	135
3.	Metanaali kasutamine	137
§ 2.	Aldehüüdide saamine	138
1.	Metanaali saamine	138
2.	Etanaali ehk atseetaldehüüdi saamine ja omadused	138
§ 3.	Aldehüüdide homoloogiline rida	140
§ 4.	Fenoolformaldehüüdvaigud	142
§ 5.	Fenoolformaldehüüdplastmassid	144

VIII peatükk. Karboksüülhapped.

§ 1.	Äädikhape ehk etaanhape	148
1.	Äädikhappe molekuli ehitus	148
2.	Äädikhappe füüsikalised omadused	149
3.	Äädikhappe keemilised omadused	149
4.	Äädikhappe kasutamine	150
5.	Äädikhappe tootmine	151
§ 2.	Äädikhappeanhüdriid (etaanhappeanhüdriid)	153
§ 3.	Rasvhapped ja nende soolad	154
§ 4.	Karboksüülhapete homoloogiline rida	155

IX peatükk. Estrid. Rasvad.

§ 1.	Estrid	159
1.	Estrite saamine ja nende molekulide ehitus	159
2.	Estrite omadused ja kasutamine	160
§ 2.	Rasvad	161
1.	Rasvade koostis	161
2.	Rasvade hüdrolüüs	162
3.	Seep	163
4.	Rasvade hüdrogeenimine	164
5.	Rasvade tähtsus	165
§ 3.	Kuivavad ja mittekuivavad õlid	166

X peatükk. Süsivesikud.

§ 1.	Glükoos ehk viinamarjasuhkur	166
1.	Glükoosi molekuli ehitus	169
2.	Glükoosi omadused	170
3.	Glükoosi kasutamine	171
§ 2.	Fruktoos ehk puuviljasuhkur	172
§ 3.	Sahharoos	173
1.	Sahharoosi omadused	173
2.	Peedisuhkru tootmine	174
§ 4.	Tärklis	175
1.	Tärklise molekuli ehitus	176
2.	Tärklise omadused	177
3.	Fotosüntees	177
4.	Tärklise saamine ja kasutamine	179
§ 5.	Tselluloos	183
1.	Tselluloosi omadused	183
2.	Paberi tootmine	184
§ 6.	Tekstiilkiudained	187

XI peatükk. Orgaanilised lämmastikuühendid.

§ 1.	Nitroühendid	192
§ 2.	Amiinid	194
1.	Aniliin	195
2.	Aniliini saamine	195
3.	Aniliini omadused	197
§ 3.	Happeamiidid	200
§ 4.	Aminohapped	202
§ 5.	Kaproon	204
§ 6.	Valgud	205
1.	Valkude leidumine looduses	205
2.	Valkude koostis ja ehitus	206
3.	Valkude omadused	207
4.	Valkude kasutamine	209
5.	Valkude osa eluprotsessides	209

XII peatükk. Orgaanilise keemia edusammud.

§ 1.	Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria tähtsus kaasajal .	212
§ 2.	Tööstuslik orgaaniline süntees	213
§ 3.	Sünteesikeemia edusammud	216
	Praktilised tööd	219
	Lisad	219

Карик Херги Александрович, Принкман
Карл Янович и Ратассепп Вяйно Эдуардович

ХИМИЯ ДЛЯ X—XI КЛАССОВ

На эстонском языке

Издание второе

Обложка Г. Паньт

Издательство «Валгус»

Таллин, Пярнуское шоссе, 10

*

Toimetaja I. Pika

Kunstiline toimetaja H. Keigo

Tehniline toimetaja Ü. Laul

Korrektorid A. Kalberg ja H. Kull

Ladumisele antud 31. XII 1965. Trükkimisele antud 22. II 1966. Paber 60×90 ¹/₁₆. Trükipoognaid 15,75. Arvestuspoognaid 15,45. Trükiarv 10 000. Tell. nr. 10052. H. Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. I. Trükipaber nr. 3 — M. Gorki nim. Paberivabrik nr. 1 — Leningrad.

Hind 28 kop.



28 kop.

A-27503

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00426949 6