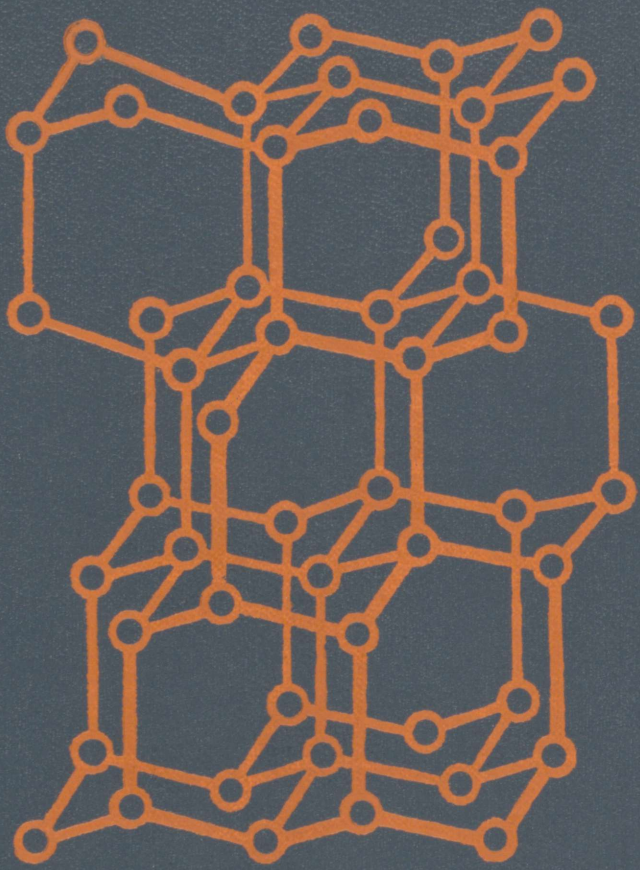
M. STRUGATSKI B. NADEINSKI



ÜLDINE KEEMIA

D. MENDELEJEVI ELEMENTIDE KEEMILISTE

PERIOODID	READ	I	II	III	IV	V
1	I	1 **H** 1,00797 VESINIK $1s^1$				
2	II	3 **Li** 6,939 LIITIUM $...2s^1$	4 **Be** 9,0122 BERÜLLIUM $...2s^2$	5 10,811 **B** BOOR $...2s^22p^1$	6 12,01115 **C** SÜSINIK $...2s^22p^2$	7 14,0067 **N** LÄMMASTIK $...2s^22p^3$
3	III	11 **Na** 22,9898 NAATRIUM $...3s^1$	12 **Mg** 24,312 MAGNEESIUM $...3s^2$	13 26,9815 **Al** ALUMIINIUM $...3s^23p^1$	14 28,088 **Si** RÄNI $...3s^23p^2$	15 30,9738 **P** FOSFOR $...3s^23p^3$
4	IV	19 **K** 39,102 KAALIUM $...4s^1$	20 **Ca** 40,08 KALTSIUM $...4s^2$	21 **Sc** 44,956 SKANDIUM $...3d^14s^2$	22 **Ti** 47,90 TITAAN $...3d^24s^2$	23 **V** 50,942 VANAADIUM $...3d^34s^2$
	V	29 63,54 **Cu** VASK $...3d^{10}4s^1$	30 65,37 **Zn** TSINK $...3d^{10}4s^2$	31 69,72 **Ga** GALLIUM $...4s^24p^1$	32 72,59 **Ge** GERMAANIUM $...4s^24p^2$	33 74,9216 **As** ARSEEN $...4s^24p^3$
5	VI	37 **Rb** 85,47 RUBIIDIUM $...5s^1$	38 **Sr** 87,62 STRONTSIUM $...5s^2$	39 **Y** 88,905 ÜTRIUM $...4d^15s^2$	40 **Zr** 91,22 TSIRKOONIUM $...4d^25s^2$	41 **Nb** 92,906 NIOOBIUM $...4d^45s^1$
	VII	47 107,870 **Ag** HÕBE $...4d^{10}5s^1$	48 112,40 **Cd** KAADMIUM $...4d^{10}5s^2$	49 114,82 **In** INDIUM $...5s^25p^1$	50 118,69 **Sn** TINA $...5s^25p^2$	51 121,75 **Sb** ANTIMON $...5s^25p^3$
6	VIII	55 **Cs** 132,905 TSEESIUM $...6s^1$	56 **Ba** 137,34 BAARIUM $...6s^2$	57 **La*** 138,91 LANTAAN $...5d^16s^2$	72 **Hf** 178,49 HAFNIUM $...4f^{14}...5d^26s^2$	73 **Ta** 180,948 TANTAAL $...5d^36s^2$
	IX	79 196,967 **Au** KULD $...5d^{10}6s^1$	80 200,59 **Hg** ELAVHÕBE $...5d^{10}6s^2$	81 204,37 **Tl** TALLIUM $...6s^26p^1$	82 207,19 **Pb** PLII $...6s^26p^2$	83 208,980 **Bi** VISMUT $...6s^26p^3$
7	X	87 **Fr** [223] FRANTSIUM $...7s^1$	88 **Ra** [226] RAADIUM $...7s^2$	89 **Ac**** [227] AKTIINIUM $...6d^17s^2$	104 [260] $(...5f^{14}...6d^27s^2)$	

* LANTA

58	59	60	61	62	63	64
Ce 140,12 TSEERIUM $...4f^2...6s^2$	**Pr** 140,907 PRASEODÜÜM $...4f^3...6s^2$	**Nd** 144,24 NEODÜÜM $...4f^4...6s^2$	**Pm** [145] PROMEETIUM $...4f^5...6s^2$	**Sm** 150,35 SAMAARIUM $...4f^6...6s^2$	**Eu** 151,96 EUROOPIUM $...4f^7...6s^2$	**Gd** 157,25 GADOLIINIUM $...4f^7...5d^16s^2$

** AKTI

90	91	92	93	94	95	96
Th 232,038 TOORIUM $...6d^27s^2$	**Pa** [231] PROTAKTIINIUM $...5f...6d^17s^2$	**U** 238,03 URAAN $...5f^3...6d^17s^2$	**Np** [237] NEPTUUNIUM $...5f^4...6d^17s^2$	**Pu** [224] PLUTOONIUM $...5f^6...7s^2$	**Am** [243] AMERIITSIUM $...5f^7...7s^2$	**Cm** [247] KÜÜRIUM $(...5f^7...6d^17s^2)$

PERIOODILISUSE SÜSTEEM

ELEMENTIDE RÜHMAD

VI	VII	VIII		
	(H)	2 **He** 4,0026 HEELIUM $1s^2$		
8 15,9994 **O** HAPNIK $...2s^2 2p^4$	9 18,9984 **F** FLUOR $...2s^2 2p^5$	10 **Ne** 20,183 NEOON $...2s^2 2p^6$		
16 32,064 **S** VÄÄVEL $...3s^2 3p^4$	17 35,453 **Cl** KLOOR $...3s^2 3p^5$	18 **Ar** 39,948 ARGOON $...3s^2 3p^6$		
24 **Cr** 51,996 KROOM $...3d^5 4s^1$	25 **Mn** 54,9381 MANGAAN $...3d^5 4s^2$		26 **Fe** 55,847 RAUD $...3d^6 4s^2$	27 **Co** 58,9332 KOOBALT $...3d^7 4s^2$	28 **Ni** 58,71 NIKKEL $...3d^8 4s^2$
34 78,96 **Se** SELEEN $...4s^2 4p^4$	35 79,906 **Br** BROOM $...4s^2 4p^5$	36 **Kr** 83,80 KRÜPTOON $...4s^2 4p^6$			
42 **Mo** 95,94 MOLÜBDEEN $...4d^5 5s^1$	43 **Tc** [99] TEHNEETSIUM $...4d^5 5s^2$		44 **Ru** 101,07 RUTEENIUM $...4d^7 5s^1$	45 **Rh** 102,905 RODIUM $...4d^8 5s^1$	46 **Pd** 106,04 PALLAADIUM $...4d^{10}$
52 127,60 **Te** TELLUUR $...5s^2 5p^4$	53 126,9044 **I** JOOD $...5s^2 5p^5$	54 **Xe** 131,30 KSEENOON $...5s^2 5p^6$			
74 **W** 183,85 VOLFRAM $...5d^4 6s^2$	75 **Re** 186,2 REENIUM $...5d^5 6s^2$		76 **Os** 190,2 OSMIUM $...5d^6 6s^2$	77 **Ir** 192,2 IRIIDIUM $...5d^7 6s^2$	78 **Pt** 195,09 PLAATINA $...5d^9 6s^1$
84 [209] **Po** POLOONIUM $...6s^2 6p^4$	85 [210] **At** ASTAAT $...6s^2 6p^5$	86 **Rn** [222] RADOON $...6s^2 6p^6$			

NIIDID 58–71

65 **Tb** 158,924 TERBIUM $...4f^9 ...6s^2$	66 **Dy** 162,50 DÜSPROOSIUM $...4f^{10} ...6s^2$	67 **Ho** 164,930 HOLMIUM $...4f^{11} ...6s^2$	68 **Er** 167,26 ERBIUM $...4f^{12} ...6s^2$	69 **Tu** 168,934 TUULIUM $...4f^{13} ...6s^2$	70 **Yb** 173,04 ÜTERBIUM $...4f^{14} ...6s^2$	71 **Lu** 174,97 LUTEETSIUM $...4f^{14} ...6d^1 6s^2$

NIIDID 90–103

97 **Bk** [247] BERKEELIUM $(...5f^9 ...6d^1 7s^2)$	98 **Cf** [251] KALIFORNIUM $(...5f^{10} ... 7s^2)$	99 **Es** [254] EINSTEINIUM $(...5f^{11} ... 7s^2)$	100 **Fm** [253] FERMIUM $(...5f^{12} ... 7s^2)$	101 **Md** [256] MENDELEEVIUM $(...5f^{13} ... 7s^2)$	102 **(No)** [255] NOBEELIUM $(...5f^{14} ... 7s^2)$	103 **Lw** [257] LAVRENTSIUM $(...5f^{14} ...6d^1 7s^2)$

M. STRUGATSKI, B. NADEINSKI

ÜLDINE KEEMIA

A- 29653

M. STRUGATSKI, B. NADEINSKI

ÜLDINE KEEMIA

Toimetanud tehnikakandidaat H. Karik

KIRJASTUS «VALGUS» · TALLINN 1969

54
N04

Originaali tiitel:

М. К. Стругацкий, Б. П. Надеинский

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Издание 4-е, переработанное и дополненное
Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для нехимических специальностей высших учебных заведений. Изд. «Высшая школа»
Москва — 1965

Vene keelest tõlkinud L. Imelik, H. Laanpere, A. Suit, L. Suit

Kunstiliselt kujundanud T. Aru

Tartu Ülikooli
RAAMATUKOGU

2—5—2
18—68

SAATEKS

M. Strugatski ja B. Nadeinski keemia õpik kirjastati vene keeles 1964.—65. a. Teadusé tormilise arengu ja teadusliku informatsiooni kasvu tõttu on mitmedki tolleaegsed seisukohad käesolevaks ajaks vananenud või muutunud (D. Mendelejevi perioodilisuse süsteemi tabeli kuju, nn. null-rühma elementide-väärisgaaside paigutus tabelis ja nende ühendid, ammoniaagi vesilahuse käsitlus, terminoloogilised jmt. küsimused). Õpiku autorite loal on käsikirja toimetamise käigus vastavad parandused sisse viidud.

Toimetaja

SISSEJUHATUS

Keemia ainestik. Keemia on üks loodust uurivaid teadusi. Looduse objektide ja nähtuste lõpmatut mitmekesisust seob maailma materiaalsuses peituv ühtsus. Meid ümbritsev maailm eksisteerib objektiivselt, olenemata inimese teadvusest; ta kujutab enesest liikuva mateeria erinevaid liike, tema avaldumise erinevaid vorme. «Mateeria on filosoofiline kategooria selleks, et tähistada objektiivset reaalsust, mis on inimesele antud tema aistingutes, mida kopeerivad, fotografeerivad, peegeldavad meie aistingud . . .»[1]

Mateeria on lahutamatult seotud liikumisega. Liikumine on mateeria eksisteerimise vorm. Mateeria ilma liikumiseta on niisama mõeldamatu nagu liikumine ilma mateeriata. Mateeria liikumise all tuleb mõista kõiki looduses toimuvaid muutumisi alates lihtsast ümberpaigutumisest ruumis ja lõpetades mõtlemisega. «Kogu loodus, alates tema väikseimatest osakestest kuni kõige suuremate kehadeni . . . on igaveses tekkimises ja hävimises . . . peatamatus liikumises ja muutumises.»[2]

Oma praktilises tegevuses on inimesel tegemist konkreetsete mateeria avaldumisvormidega, s. o. tema konkreetsete liikidega — ainetega, näiteks hapniku, kriidi, suhkru, lämmastiku, raua ning veega.

Keemia uurib ainete koostist ja omadusi ning samuti muundumisi, mille tulemusena tekivad uued, uute omadustega ained. Ainete muundumisega võib kaasneda soojus-, valgus-, elektrienergia vabanemine või neeldumine. Järelikult

keemia on teadus ainetest ja nende muundumisseadustest.

Keemia tähtsus rahvamajanduses. Kaasaegses ühiskonnas on keemial eriti suur tähtsus. Nii tööstus kui ka põllumajandus on tihedalt seotud keemiaga. Tootmisprotsessi kemiseerimine on tehnilise progressi üheks põhiliseks tingimuseks.

Kasutades keemia saavutusi, toodab meie tööstus kõrgekvaliteedilisi eriteraseid, kõvu ja ülikõvu sulameid, sünteetilisi kautšukeid, plastmasse, tehiskiude, mineraalväetisi, mootorikütust, ravimpreparaate, värvaineid, lõhkeaineid jne.

Printsipiaalselt uute meetodite juurutamise tulemusena kee-

[1] V. I. Lenin. Teosed, 14. kd., lk. 113.
[2] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 13.

milisse tehnoloogiasse sai võimalikuks paljude väärtuslike produktide saamine looduslikest ja naftagaasidest, söest, lubjast, veest ja õhust. Saavutused keemia alal mitte ainult ei suurenda kasulike ainete arvu ega laienda nende rakendamise alasid, vaid võimaldavad ära kasutada ka tootmisjääke. Näiteks saepurust saab toota etanooli ja teisi aineid.

Revolutsioonieelsel Venemaal keemiatööstust faktiliselt ei olnud. Pärast sotsialistliku revolutsiooni võitu pidas V. I. Lenin vajalikuks «... suurtööstuse materiaalse aluse kindlustamist: kütteainete ja raua tootmise, masinaehituse ja keemiatööstuse arendamist.»[1] Täites neid juhtnööre lõi nõukogude rahvas kommunistliku partei juhtimisel juba esimeste viisaastakute ajal kaasaegse keemiatööstuse, mis etendas suurt osa nõukogude rahva võidus Suures Isamaasõjas. Sõda tekitas tohutu palju kahju, kuid pärast sõda taastati keemiatööstus kiiresti ja hakati seda edasi arendama. Kiires tempos areneb sünteetiliste materjalide tootmine, mis võimaldab järsult suurendada kõrgeväärtuslike tarbeainete väljalaset ning tõsta kõikide rahvamajandusharude tehnilist taset ja ökonoomikat. NLKP XXII kongressil vastuvõetud Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei programmis öeldakse: «Üheks suuremaks ülesandeks on igati arendada keemiatööstust, kõigis rahvamajandusharudes täielikult ära kasutada tänapäeva keemia saavutused, mis tohutult laiendavad rahva rikkuse suurendamise, uute, täiuslikumate ja odavamate tootmisvahendite ning rahvatarbeesemete tootmise võimalusi.»[2] NLKP KK detsembripleenum (1963. a.) rõhutas, et kaasajal kuulub keemiatööstusele eriti tähtis osa maa ökonoomika arengus. Resolutsioonis on öeldud: «Lähtudes kommunistliku ülesehitustöö huvidest, peab NLKP KK vajalikuks keskendada Partei ja rahva tähelepanu keemiatööstuse kiirendatud arendamisele, keemiasaavutuste laialdasele kasutamisele rahvamajanduse tehnilise progressi huvides.»

Keemia avaldab tohutut mõju raske- ja kergetööstusele, ehitusele ja transpordile. Ta annab kõikidele rahvamajandusharudele uued, odavad, kerged ja vastupidavad materjalid. Suurt majanduslikku efekti annab polümeeride kasutamine metallide asendajana, eriti masinaehituses. Keemia etendab ülitähtsat osa teravilja ja tehniliste kultuuride viljakuse tõstmisel. Seoses partei ja valitsuse otsusega põllumajanduse taseme järsu tõstmise kohta omandab suure tähtsuse mineraalväetiste tootmise suurendamise probleem, uute efektiivsemate mürkkemikaalide ja teiste keemiliste taimekaitsevahendite tootmise organiseerimine.

NLKP programmis püstitatakse partei ja rahva ette ülesanne

---

[1] V. I. Lenin. Teosed, 27. kd., lk. 229.

[2] Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei XXII Kongress. Stenogramm III, Tallinn, 1963, lk. 260.

läbi viia põllumajanduse ratsionaalne ja igakülgne kemiseerimine — täielikult rahuldada vajadus mineraalväetiste, keemiliste ja bioloogiliste umbrohutõrjevahendite ning taimede ja loomade haiguste ja kahjurite vastu võitlemise vahendite järele. NLKP KK detsembripleenumi (1963. a.) ja veebruaripleenumi (1964. a.) poolt märgitud abinõud mineraalväetiste tootmise suurendamiseks ja põllumajanduse kemiseerimiseks avavad reaalsed perspektiivid teravilja ning teiste kultuuride viljakuse kiireks tõstmiseks.

Keemiale koos teiste teaduse ja tehnika harudega kuulub ülitähtis osa probleemide lahendamisel, mis on seoses tuumaenergia kasutamisega rahulikuks otstarbeks, reaktiivlennukite ja kosmoseaparaatide ehitamisega.

Seega on keemia üheks tähtsaks teguriks kogu rahvamajanduse arendamisel. Meie ajal on leidnud kinnitust sõnad, mida M. V. Lomonossov ütles enam kui 200 aastat tagasi: «Sügavalt tungib keemia inimeste ellu.»

Keemia arengu esimesed etapid. Keemia tekkis kauges minevikus. Tuhandeid aastaid tagasi õppisid inimesed kasutama mitmesuguseid keemilisi reaktsioone neile vajalike ainete saamiseks. Nii toodeti Mesopotaamias juba enam kui 3000 aastat e. m. a. maakidest rauda, vaske, hõbedat, pliid. Keemiatööstused olid ammu enne meie ajaarvamist Indias ja Egiptuses.

Meie ajaarvamise esimestel sajanditel hakkasid keemiaalased teadmised hommikumaadest Kreekasse ja Rooma levima, mõni aeg hiljem saavutas keemia araablaste juures märkimisväärse arenguastme; avastati ja õpiti tundma mitmeid aineid, näiteks lämmastikhapet ja väävelhapet, mitmeid sooli. Araablased hakkasid keemiat (umbes VIII saj. m. a. j.) nimetama alkeemiaks. Hispaania vallutamine araablaste poolt (711. a.) soodustas keemia levimist Lääne-Euroopasse.

Lääne-Euroopa alkeemia seadis oma peaeesmärgiks mitteväärismetallide muundamise kullaks. Alkeemikute tegevus seisnes salapärase «filosoofilise kivi» otsimises, millel olid «imettegevad» omadused muuta tavalised metallid väärismetallideks, ravida haigusi, taastada inimese noorus, pikendada elu. «Filosoofilise kivi» otsimisel uurisid alkeemikud mitmesuguseid aineid. Alkeemia saavutused seisnesid peamiselt rea uute ainete avastamises ja mõnede keemilise uurimise võtete väljatöötamises.

Keemiaalaste teadmiste arenemise aeglane tempo alkeemia perioodil on seletatav keskaja tööstuse äärmiselt madala tasemega, valitsevate klasside reaktsioonilise ideoloogiaga ja eriti katoliku kiriku ülevõimuga. Engels kirjutas: «... on olemas väga tihe side alkeemia ja usu vahel. Tarkade kivil on palju jumalasarnaseid omadusi ...»[1]

---

[1] F. Engels. Ludvig Feuerbach ja saksa klassikalise filosoofia lõpp, lk. 25.

Vanal Venemaal alkeemia ei levinud, sest keemiaalased teadmised ei tunginud Venemaale Läänest, vaid Idast, vana Armeenia kaudu. XVII sajandini arenes vene praktiline keemia peaaegu sõltumatult Lääne-Euroopa keemiast.

Ka Lääne-Euroopas eksisteeris ja arenes kõrvuti alkeemiaga praktiline, tööstuslik keemia, mis sai aluseks teaduslikule keemiale. Vajadus keemiliste nähtuste uurimiseks hakkas end teravalt tunda andma XVI sajandil alanud tööstuse kiire arenemise tõttu. Engels kirjutas: «Seega on teaduste tekkimine ja arenemine algusest peale tingitud tootmisest.» [1]

Suur tähtsus keemia arenemisel on inglise õpetlase R. Boyle'i (1627—1691) töödel, kellest Engels kirjutas, et ta «... teeb keemiast teaduse» [2]. Oma teoses «Skeptiline keemik» kritiseeris Boyle teravalt alkeemia mõisteid. Tema defineeris esimesena keemilist elementi kui aine koostisosadeks lagundamise piiri, teiste sõnadega kui lihtainet, mis ei koosne mingitest teistest ainetest. Boyle'i eksperimentaalsed uurimised said keemia kui teaduse aluseks. Kuid Boyle ei esitanud mingit teooriat, mis oleks üldistanud kogunenud eksperimentaalse materjali.

XVII sajandi lõpul lõi saksa keemik G. Stahl nn. flogistoniteooria. Selle teooria järgi sisaldavad kõik põlevad ained ja metallid oma koostises erilist ainet — flogistoni; süttivate ainete põlemisel ja metallide oksüdeerimisel flogiston lendub. Metalli, näiteks raua kuumutamisel toimub flogistoni eraldumine ja mullase jäägi — tagi tekkimine:

raud → tagi + flogiston

Järelikult flogistoniteooria järgi on metalli hapendumine lagunemisreaktsioon; metalli peeti liitaineks ja tagi lihtaineks. Arvati, et süsi kujutab enesest peaaegu puhast flogistoni, kuna tema põlemisel jääb järele väike hulk tuhka.

Kuigi flogistoniteooria oli ekslik, etendas ta tol ajaloolisel epohhil positiivset osa ja soodustas kogunenud katseandmete seostamist ühtsesse süsteemi. Engels arvas, et keemia vabanes alkeemiast flogistoniteooria tõttu. Aja jooksul kogunes palju tähelepanekuid, mis olid ilmses vastuolus flogistoniteooriaga, ja umbes sajandipikkuse valitsemise järel hakkas see teooria keemia arengut pidurdama.

Suurt tähelepanu pöörasid tolle aja keemikud tule iseloomu ja põlemisprotsessi olemuse selgitamisele. Suur tähtsus uue teadusliku põlemisteooria loomisel oli M. V. Lomonossovi (1711—1765) avastustel seoses tema katsetega metallide kuumutamisel kinnijoodetud anumates. Lomonossov tegi kindlaks, et kui kuumutatud metalliga anumat kaaluda seda avamata, jääb mass muutumatuks. Kui aga anum avada, tungib sinna õhku, mille tõttu

[1] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 136.
[2] Sealsamas, lk. 137.

mass suureneb. Nende katsete alusel Lomonossov järeldas, et metalli kuumutamisel toimub selle ühinemine õhuga. On täiesti selge, et Lomonossovi uurimised kummutasid flogistoniteooria ja võimaldasid uut viisi läheneda põlemise ja hapendumise protsesside seletusele.

Hiljem tõestas prantsuse teadlane A. Lavoisier (1743—1794), et põlemine on aine ühinemise reaktsioon õhuhapnikuga. Lavoisier kummutas lõplikult flogistoniteooria ja andis õige, rangelt teadusliku seletuse põlemise ja hapendumise protsesside olemusele. «Lavoisier... seadis esimesena jalule kogu keemia, mis oma flogistilisel kujul seisis pea peal.»[1]

Määravat osa keemia kui täppisteaduse arenemisel etendasid *atomistlikud arusaamad.* «Uus ajastu algab keemias atomistikast...»[2] Sellepärast tuleb kaasaegse keemia rajajateks pidada M. V. Lomonossovit ja inglise õpetlast J. Daltonit (1766—1844), kes lõid atomistliku teooria — keemiateaduse aluse.

---

[1] К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч., 1933, т. 18, стр. 15.
[2] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 225.

I PEATÜKK

KEEMIA PÕHISEADUSED

§ 1. M. V. Lomonossovi molekulaar-atomistlikud kujutlused. Atomistlikud kujutlused tekkisid ammu enne meie ajaarvamist. Vanakreeka filosoofid Leukippos ja Demokritos (V—IV saj. e. m. a.) väitsid, et kõik ained koosnevad üliväikestest osakestest — aatomitest, mis on alalises pidevas liikumises; aatomite vahel on tühi ruum. Nende mõttetarkade kujutluse järgi erinevad ained üksteisest neid moodustavate aatomite arvu, kuju ja asetuse poolest. Kõiki maailmas toimuvaid muudatusi seletasid nad aatomite ühinemise ja lahkuminekuga.

Vanakreeka filosoofide-materialistide õpetus aatomitest, mis õõnestas usku jumalasse, langes hiljem kiriku julma tagakiusamise alla ja pikapeale ununes. Alles XVII sajandi esimesel poolel toimub aatomiõpetuse taassünd prantsuse filosoofi P. Gassendi töödes. Gassendi arvas, et erinevaid aatomite liike on looduses vähe; üksteisega ühinedes moodustavad aatomid suuremaid osakesi — molekule, milledest kõik ained on ehitatud.

XVIII sajandil arendas M. V. Lomonossov molekulaar-atomistlikud kujutlused harmooniliseks loodusteaduslikuks süsteemiks. Oma vaadete aluseks võttis ka tema idee sellest, et kõik ained koonevad üliväikestest osakestest. Lomonossov eristas kahte liiki osakesi: aatomeid, mida tema nimetas «elementideks», ja molekule, tema terminoloogia järgi «korpusklid». Lomonossov väitis, et aatomitel on kindlad keemilised omadused. Molekulide (korpusklite) tekkimisel ühinevad aatomid üksteisega seaduspärastes kvantitatiivsetes suhetes. Molekulide omadused ei olene ainult nende koostisse kuuluvate aatomite arvust, vaid ka aatomite asetuse laadist.

Lomonossov tõi esimesena keemiasse molekulaar-atomistlikud kujutelmad, formuleerides nende alusel elemendi, lihtaine ja liitaine mõisted. Need kujutlused jõudsid kaugele ette tolle aja teadusest. Alles 60 aastat hiljem esitas J. Dalton analoogilised seisukohad.

§ 2. Massi jäävuse seadus. Molekulaar-atomistlike kujutluste põhjal tegi M. V. Lomonossov järelduse: «Kõik looduses tekkivad

muutused on säärased, et kui palju ühelt kehalt ära võetakse, nii palju tuleb teisele juurde. Kui kusagil väheneb mateeriat, siis teises kohas tuleb juurde...» Kasutades täpseid uurimismeetodeid, tõestasid teadlased hiljem katsete abil, et keemiliste muundumiste puhul jääb ainete üldmass muutumatuks. Seda seadust — *massi jäävuse seadust* — formuleeritakse järgmiselt:

reaktsiooni astuvate ainete mass võrdub reaktsioonil tekkivate ainete massiga.

Massi jäävuse seadust vaatles Lomonossov kui üht osa tema poolt avastatud üldisest mateeria ja liikumise seadusest.

§ 3. Koostise püsivuse seadus. XIX sajandi alguseks oli keemikutel kogunenud suur katseline materjal mitmesuguste ainete koostise kohta. Üldistades seda materjali, avastas prantsuse õpetlane J. Proust (1755—1826) *koostise püsivuse seaduse:*

igal keemilisel ühendil on, olenemata tema saamisviisist, püsiv kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis.

Näiteks, missugusel viisil ka poleks vett saadud, tema koostisesse kuuluvad alati vesinik ja hapnik ning nende masside suhe on alati 1 : 8.

§ 4. Ekvivalentide seadus. XVIII sajandi lõpul avastati *ekvivalentide seadus:*

reaktsiooni astuvate ainete massid on võrdelised nende ainete keemiliste ekvivalentidega.

Tuleb vahet teha elementide ja liitainete keemiliste ekvivalentide vahel.

Elemendi keemiliseks ekvivalendiks nimetatakse tema niisugust massi, mis ühineb vesiniku ühe massiühikuga[1] *või hapniku 8 massiühikuga*[2] *või siis asendab niisugust hulka vesinikku või hapnikku ühendites.*

Elemendi ekvivalendi määramiseks peab teadma tema ühendi massivahekorda mistahes teise elemendiga, mille ekvivalent on teada.

Näide 1. Määrata magneesiumi ekvivalent, kui on teada, et 4,56 g magneesiumi põlemisel tekib 7,56 g magneesiumoksiidi.

Lahendus. Ülesande tingimustest järeldub, et 7,56 g magneesiumoksiidi sisaldab 4,56 g magneesiumi. Järelikult hapniku arvele tuleb 7,56−4,56=3,00 g. Lähtudes sellest, et hapniku ekvivalent on 8, koostame võrde:

$$4{,}56 : 3{,}00 = E_{Mg} : 8$$

$$E_{Mg} = \frac{4{,}56 \cdot 8}{3{,}00} = 12{,}16$$

---

[1] Täpsemalt 1,00797-ga.
[2] Täpsemalt 7,9997-ga.

Näide 2. Vask(II)kloriid sisaldab 47,26% vaske. Teades, et kloori ekvivalent on 35,45, määrata vase ekvivalent selles ühendis.

Lahendus. 47,26 massiühiku vase kohta tuleb 100−47,26=52,74 massiühikut kloori. Järelikult

$$47{,}26 : 52{,}74 = E_{Cu} : 35{,}45$$

$$E_{Cu} = \frac{47{,}26 \cdot 35{,}45}{52{,}74} = 31{,}77$$

Liitaine ekvivalendiks nimetatakse tema niisugust massi, mis reageerib mistahes teise aine ekvivalendiga.

Näide. Määrata väävelhappe ekvivalent, kui on teada, et 98,08 g väävelhapet reageerib 24,32 g magneesiumiga, mille ekvivalent on 12,16.

Lahendus. H_2SO_4 ekvivalendi leiame võrdest

$$98{,}08 : 24{,}32 = E_{H_2SO_4} : 12{,}16$$

$$E_{H_2SO_4} = \frac{98{,}08 \cdot 12{,}16}{24{,}32} = 49{,}04$$

Keemilise elemendi või keemilise ühendi milligrammides, grammides või kilogrammides võetud hulka, mis arvuliselt võrdub tema ekvivalendiga, nimetatakse vastavalt milligrammekvivalendiks (*mg-ekv*), grammekvivalendiks[1] (*g-ekv*) või kilogrammekvivalendiks (*kg-ekv*).

Näiteks: kaaliumi ekvivalent on 39,10, tema milligrammekvivalent on 39,10 mg; $MgSO_4$ ekvivalent on 60,19, milligrammekvivalent 60,19 mg; vesiniku ekvivalent on 1,008, grammekvivalent 1,008 g; hapniku ekvivalent on 8, grammekvivalent 8 g; lämmastikhappe ekvivalent on 63,02, kilogrammekvivalent 63,02 kg.

Et määrata happe grammekvivalenti, jagatakse tema grammmolekuli mass aluselisusega. Näiteks H_2SO_4 grammekvivalent võrdub 98,08 : 2=49,04 g. Aluste ja soolade grammekvivalent leitakse gramm-molekuli massi jagamisel aluse või soola valemi koostisesse kuuluva metalli valentsiühikute üldarvuga. Nii võrdub $Ca(OH)_2$ grammekvivalent 74,10 : 2=37,05 g; $Al_2(SO_4)_3$ grammekvivalent võrdub 342,12 : 6=57,02 g.

Küsimused ja ülesanded.

1. Sõnastage: a) massi jäävuse seadus; b) koostise püsivuse seadus.
2. Mida nimetatakse a) elemendi ekvivalendiks, b) liitaine ekvivalendiks, c) grammekvivalendiks, d) milligrammekvivalendiks?
3. Sõnastage ekvivalentide seadus.
4. 0,2318 g metalli oksiidi lagundamisel saadi 0,2158 g metalli. Määrata metalli ekvivalent. (Vastus: 107,90.)
5. 0,5358 g happe neutraliseerimiseks kulus 0,5000 g leelist, mille ekvivalent on 56,11. Kui suur on happe ekvivalent? (Vastus: 60,13.)

[1] Grammekvivalenti nimetatakse lühendatult vaaliks. *Toim.*

§ 5. Kordsete suhete seadus. Mõnikord moodustavad kaks elementi teineteisega mitu erinevat keemilist ühendit. Näiteks vesinik moodustab hapnikuga kaks ühendit — vee ja vesinikperoksiidi, milledes massivahekorrad väljenduvad järgmistes arvudes:

	Vesinik	Hapnik
Vesi (H_2O)	1,008	8,00
Vesinikperoksiid (H_2O_2)	1,008	16,00

Vees ja vesinikperoksiidis ühe ja sama vesiniku massiga ühinenud hapniku massid suhtuvad teineteisesse nagu 8 : 16 ehk nagu 1 : 2.

Lähtudes atomistlikest kujutlustest ja andmetest kahest elemendist moodustatud erinevate ühendite kvantitatiivse koostise kohta, tuli J. Dalton järeldusele, mida tuntakse *kordsete suhete seaduse* nime all:

kui kaks elementi moodustavad teineteisega mitu ühendit, siis vastavad ühe elemendi ühele ja samale massile niisugused teise elemendi massid, mis suhtuvad omavahel nagu täisarvud.

§ 6. Daltoni atomistika. Arendades atomistlikke kujutlusi, esitas Dalton (1808. a.) järgmised vaated aine ehitusele. Kõik ained koosnevad üliväikestest osakestest — aatomitest. Keemiliste protsesside puhul «lihtaatomid» ei hävine ega teki. Keemiline ühend koosneb ainult temale omastest «liitaatomitest». Reaktsioonidel lagunevad liitaatomid lihtaatomiteks.

Seega on aatomi mõiste lõplik sissetoomine keemiasse seotud Daltoni töödega. Kuid tema kujutlused aatomi ja (tema poolt «liitaatomiks» nimetatud) molekuli suhtest on samm tagasi võrreldes Lomonossovi molekulaar-atomistliku teooriaga. Daltoni suur teene seisneb selles, et tema esimesena püstitas ülesande määrata keemiliste elementide aatommassid, et seletada elementide massivahekorda keemilistes ühendites. Kuna ei olnud võimalik määrata aatomite absoluutset massi, püüdis inglise õpetlane leida aatomite suhtelisi masse, võttes aatommassi ühikuks vesiniku kui kõigist elementidest kõige kergema aatomi massi. Kuid elementide aatommasside määramise ülesanne sai lahendatud alles pärast reaktsioonide uurimist gaasiliste ainete vahel, mille tagajärjel avanes võimalus praktiliselt määrata mitmesuguste ainete molekulide aatomilist koostist.

§ 7. Ruumalalised suhted keemilistel reaktsioonidel gaasiliste ainete vahel. Uurides reaktsioone gaasiliste ainete vahel, mõõtis prantsuse teadlane J. L. Gay-Lussac (1778—1850) hoolikalt reaktsiooni astuvate ning reaktsiooni tulemusena tekkivate gaasiliste ainete ruumalasid võrdse rõhu ja temperatuuri juures. Katsed näitasid, et ühe ruumala vesiniku ühinemisel ühe ruumala klooriga tekib kaks ruumala vesinikkloriidi; kaks ruumala

vesinikku ja üks ruumala hapnikku moodustavad kaks ruumala veeauru. Katsete andmed üldistas Gay-Lussac järgmises *ruumalaliste suhete seaduses:*

muutumatute tingimuste puhul suhtuvad reageerivate gaasiliste ainete ruumalad üksteisesse ja tekkivate gaasiliste produktide ruumaladesse nagu täisarvud.

§ 8. Avogadro seadus. Gay-Lussac'i ruumalaliste suhete seadust ei saanud seletada Daltoni atomistlike kujutluste alusel. Selle seaduse seletamiseks esitas Avogadro (1776—1856) hüpoteesi (1811. a.):

gaasiliste ainete võrdsetes ruumalades sisaldub ühtedel ja samadel (rõhu ja temperatuuri) tingimustel võrdne arv molekule.

Avogadro eeldas, et lihtgaaside (vesiniku, lämmastiku, hapniku, kloori) molekulid koosnevad kahest aatomist.

Avogadro hüpoteesi valgusel on kerge seletada lihtsaid suhteid reageerivate ja tekkivate gaasiliste ainete ruumalade vahel. Näiteks reaktsioon vesiniku ja kloori vahel, kus tekib vesinikkloriid, väljendub võrrandiga

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Nagu reaktsiooni võrrand näitab, tekib ühest molekulist vesinikust ja ühest molekulist kloorist kaks molekuli vesinikkloriidi. Kuid kui vesinikkloriidi molekule tekib kaks korda rohkem võrreldes kummagi lähtegaasi molekulide arvuga, siis peab ka vesinikkloriidi ruumala olema kaks korda suurem reaktsiooni astunud vesiniku (või kloori) ruumalast, mida katse kinnitabki. Niisamuti võib seletada ka Gay-Lussac'i teiste katsete tulemusi.

Rohkearvuliste katsetega kontrollitud Avogadro hüpotees leidis hiljem üldise tunnustuse ja on teaduses tuntud *Avogadro seaduse* nime all.

Küsimused.

1. Sõnastage kordsete suhete seadus.
2. Milles seisneb ruumalaliste suhete seadus?
3. Sõnastage Avogadro seadus.

§ 9. Molekulaar-atomistlik teooria ja allotroopia. XIX sajandi keskel võeti keemiasse lõplikult vastu molekulaar-atomistlik teooria, mille aluseks on kujutlus aatomitest ja molekulidest kui väikseimatest osakestest, millest kõik ained on ehitatud.

Molekul on aine väikseim osake, mis on võimeline iseseisvalt eksisteerima ja millel on antud aine keemilised omadused. Aatom on keemilise elemendi väikseim osake, mis kuulub liht- ja liitainete molekulide koostisesse.

Molekulaar-atomistliku teooria seisukohalt

keemiline element on aatomite liik, mida iseloomustab teatud omaduste kogum.

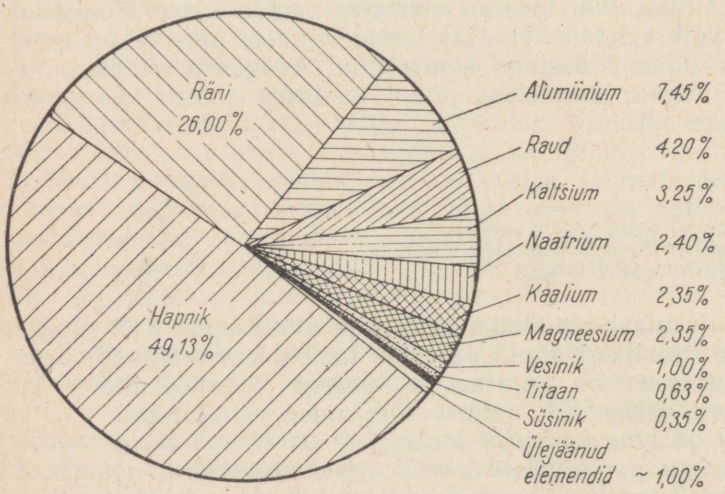
Liitainete molekulid koosnevad kahe või mitme elemendi aatomitest, lihtainete molekulid — ühe elemendi aatomitest. Järelikult

lihtaine on elemendi vabas olekus eksisteerimise vorm.

Sageli moodustavad ühe ja sama elemendi aatomid erinevaid lihtaineid. Näiteks looduslik väävel esineb rombiliste kristallidena. See vorm on püsiv temperatuuril alla 96°C. Sellest temperatuurist kõrgemal muutub ta pikkamisi monokliinseks. Kui 350—360° C-ni kuumutatud vedel väävel järsku kallata külma vette, tekib mittekristalliline plastiline väävel. Kõik loetletud lihtained koosnevad ühest ja samast keemilisest elemendist — väävlist. See nähtub faktist, et nad põlemisel moodustavad kõik ühe ja sama produkti — vääveldioksiidi.

Valge fosfor helendab pimedas õhu käes, tal on võime iseenesest süttida, ta on mürgine. Kui teda aga ilma õhu juurdepääsuta kuumutada peaaegu keemiseni, siis tekib violettpunane aine, mis ei ole mürgine, õhus ei sütti, pimedas ei helenda. Mõlemad ained — valge fosfor ja punane fosfor — koosnevad ühtedest ja samadest aatomitest, ühest ja samast keemilisest elemendist — fosforist. Selle tõestuseks on asjaolu, et põlemisel hapnikus tekib üks ja sama aine — difosforpentoksiid.

Ühe ja sama keemilise elemendi poolt kahe või mitme lihtaine moodustamise nähtust nimetatakse allotroopiaks ja iga-



Joon. 1. Elementide levik maakoores.

ühte neist lihtainetest — allotroopseks teisendiks ehk modifikatsiooniks.

Allotroopsete teisendite olemasolu on tingitud kas erineva aatomite arvuga molekulide või erineva kujuga kristallide moodustumisest. Käesoleval ajal tuntakse 104 keemilist elementi, lihtaineid aga üle 400.

Elemente ei leidu looduses ühesugustes hulkades. Üksteistkümmend elementi moodustavad enam kui 99% maakera koorest; kõikide ülejäänud elementide arvele tuleb kokku vähem kui 1% (joonis 1).

Küsimused.

1. Mida nimetatakse a) molekuliks, b) aatomiks?
2. Missugust nähtust nimetatakse allotroopiaks?
3. Kuidas nimetatakse ühe ja sama elemendi poolt moodustatud erinevaid lihtaineid?

§ 10. Gramm-molekul. Grammaatom. *Aatom- ja molekulmasside mõõtühikuks on võetud $^1/_{12}$ osa süsiniku aatomi massist.*[1] *Seda ühikut nimetatakse süsinikuühikuks.*

Elemendi aatommassiks nimetatakse tema aatomi süsinikuühikutes väljendatud massi.

Aine molekulmassiks nimetatakse tema molekuli süsinikuühikutes väljendatud massi. Aine hulka, mille mass grammides arvuliselt võrdub molekulmassiga, nimetatakse grammmolekuliks ehk mooliks.

Näiteks: 1 mool vett võrdub 18,016 g.

Elemendi hulka, mille mass grammides arvuliselt võrdub aatommassiga, nimetatakse grammaatomiks.

Näiteks: grammaatom tsinki võrdub 65,37 g.

Erinevate ainete gramm-molekulid sisaldavad võrdse arvu molekule; erinevate elementide grammaatomid sisaldavad võrdse arvu aatomeid. Üks mool mistahes ainet sisaldab $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molekuli. Niisama palju aatomeid on mistahes elemendi ühes grammaatomis. Arvu $6{,}02 \cdot 10^{23}$ nimetatakse Avogadro arvuks.[2]

---

[1] Looduses leiduv süsinik on kolme isotoobi C^{12}, C^{13} ja C^{14} segu. Uue aatommasside skaala aluseks ei ole võetud kõigi kolme isotoobi keskmine mass, vaid ainult isotoobi C^{12} mass. Seda massi väljendatakse täisarvuga, mis võrdub kaheteistkümne ühikuga.

[2] Septembris 1961 kinnitas Standardite, Mõõtude ja Mõõteriistade Komitee NSVL Ministrite Nõukogu juures uue riikliku standardi — GOST 9867-61 «Rahvusvaheline ühikute süsteem» (lühendatult SI — «System International» algustähtede järgi). Rahvusvahelises ühikute süsteemis nimetatakse Avogadro arvuks molekulide arvu kilogramm-molekulis ja aatomite arvu kilogrammaatomis, mis võrdub $6{,}02 \cdot 10^{26}$.

Gaasi molekulaarruumala. Teades 1 l gaasi massi normaaltingimustel, s. o. 0°C ja 760 mm Hg (101325 N/m²) juures, on kerge arvutada, missuguse ruumala samadel tingimustel täidab üks mool antud gaasi.[1] Näiteks 1 l vesiniku mass normaaltingimustel on 0,09 g. Ruumala, mille täidab üks mool vesinikku (2,016 g), võrdub:

$$0{,}09 : 1 = 2{,}016 : V_{mool}$$

$$V_{mool} = \frac{2{,}016}{0{,}09} = 22{,}4 \text{ l}$$

Sama ruumala, s. o. 22,4 l, täidab normaaltingimustel grammmolekul mistahes gaasi. Seda ruumala nimetatakse *molekulaarruumalaks* ehk *mooliruumalaks*. Lähtudes molekulaarruumalast võib arvutada gaasi mistahes ruumala massi, samuti gaasi mistahes massi ruumala normaaltingimustel.

Näide 1. Arvutada 400 cm³ lämmastiku mass normaaltingimustel.
Lahendus. 1 mooli lämmastiku mass on 28,02 g ning ruumala normaaltingimustel 22,4 l ehk 22400 cm³. Gaasi antud ruumala massi leiame suhtest

$$m : 400 = 28{,}02 : 22400$$

$$m = \frac{400 \cdot 28{,}02}{22400} = 0{,}50 \text{ g}$$

Näide 2. Arvutada 10 g hapniku ruumala normaaltingimustel.
Lahendus. Hapniku antud hulga ruumala leiame suhtest

$$V : 10 = 22{,}4 : 32$$

$$V = \frac{10 \cdot 22{,}4}{32} = 7{,}0 \text{ l}$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Mida nimetatakse a) aatommassiks, b) molekulmassiks?
2. Mis on a) gramm-molekul, b) grammaatom?
3. Mida nimetatakse Avogadro arvuks?
4. Kui suur on gaasi mooliruumala?
5. Arvutada 800 cm³ hapniku mass normaaltingimustel. (Vastus: 1,143 g.)

§ 11. Gaasiliste ainete molekulmasside määramine. Mooliruumala abil saab arvutada gaasilise aine molekulmassi. Selleks on vaja leida 22,4 l gaasi mass normaaltingimustel, s. o. tema gramm-molekuli mass.

---

[1] SI-süsteemis väljendatakse rõhku njuutonites ruutmeetrile (N/m²). Njuuton on jõud, mis annab kehale massiga 1 kg kiirenduse 1 m/s²; 1 atm = 760 mm Hg = 101325 N/m² = 101,325 kN/m²; 1 kN/m² (üks kilonjuuton ruutmeetrile) = 1000 N/m².

Näide 1. Määrata etüüni molekulmass, teades, et 0,3487 g etüüni täidab normaaltingimustel ruumala 300 cm^3.

Lahendus. Ülesande lahendamine seisneb ühe mooli etüüni massi arvutamises, mis täidab ruumala 22400 cm^3:

$$0{,}3487 : 300 = \text{mool} : 22400$$

$$\text{mool} = \frac{22400 \cdot 0{,}3487}{300} = 26{,}04 \text{ g}$$

Järelikult on etüüni molekulmass 26,04.

Kui temperatuur ja rõhk on normaalsetest erinevad, siis arvutatakse gaasiliste ainete molekulmassi Clapeyron-Mendelejevi valemi abil:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T,$$

kus p on gaasi rõhk; V — gaasi ruumala; m — võetud gaasi mass; M — gaasi gramm-molekul (mool); T — absoluutne temperatuur; R — universaalne gaasikonstant.[1]

Seda võrrandit nimetatakse ideaalse gaasi olekuvõrrandiks.

Universaalne gaasikonstant R on kehtiv ühe mooli gaasi kohta ja ei olene gaasi iseloomust, rõhust ega ruumalast, vaid ainult sellest, missugustes ühikutes p ja V on väljendatud. Kui on tegemist ühe mooli gaasiga, siis $m = M$; normaaltingimustel ($p = 760$ mm Hg ja $T = 273$ °K) on 1 mooli ruumala 22400 cm^3. Asetades need väärtused Clapeyron-Mendelejevi võrrandisse, leiame gaasikonstandi arvulise väärtuse:

$$R = \frac{22400 \cdot 760}{273} \approx 62400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm Hg/kraad}$$

Kui gaasi ruumala väljendada liitrites ja rõhku atmosfäärides, siis on R arvuline väärtus teistsugune:

$$R = \frac{22{,}4 \cdot 1{,}0}{273} = 0{,}082 \frac{1 \cdot \text{atm}}{\text{kraad}}$$

Clapeyron-Mendelejevi võrrandit kasutatakse gaasi ja tema olekut iseloomustavate suuruste — rõhu, ruumala, temperatuuri, massi ja molekulmassi arvutamisel.

---

[1] Rahvusvahelises ühikute süsteemis (SI): p — rõhk njuutonites ruutmeetrile (N/m^2); V — gaasi ruumala kuupmeetrites (m^3); m — gaasi mass kilogrammides (kg); M — kilogramm-molekul, s. o. aine hulk, mille mass kilogrammides arvuliselt võrdub molekulmassiga; T — absoluutne temperatuur Kelvini kraadides (°K); R — universaalne gaasikonstant, mis võrdub 8,3 kJ/kmool · kraad.

Näide 1. Arvutada terasballoonis ruumalaga 16,4 l oleva hapniku mass, teades, et temperatuuril 17°C on rõhk balloonis 58 atm.

Lahendus. Clapeyron-Mendelejevi võrrandist järeldub:

$$m = \frac{M \cdot p \cdot V}{R \cdot T}$$

Asetades võrrandisse teadaolevad väärtused, leiame hapniku massi:

$$m = \frac{32 \cdot 58 \cdot 16{,}4}{0{,}082 \cdot 290} = 1280 \text{ g} = 1{,}28 \text{ kg}$$

Näide 2. Teades, et 400 cm^3 propanooni (atsetooni) auru mass on 87°C ja 720 mm Hg puhul 0,744 g, määrata propanooni molekulmass.

Lahendus.

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{0{,}744 \cdot 62400 \cdot 360}{720 \cdot 400} = 58$$

Avogadro seadusest järeldub, et kahe gaasi võrdsete ruumalade massid suhtuvad teineteisesse nagu nende molekulmassid:

$$\frac{m}{m_1} = \frac{M}{M_1},$$

kus m on esimese gaasi antud ruumala mass; m_1 — teise gaasi samasuguse ruumala mass; M — esimese gaasi molekulmass; M_1 — teise gaasi molekulmass.

Kuna $\frac{m}{m_1}$ on suhteline tihedus D, siis

$$D = \frac{M}{M_1} \text{ ehk } M = D \cdot M_1$$

See tähendab:

gaasi molekulmass võrdub tema tihedusega teise gaasi suhtes, mis on korrutatud teise gaasi molekulmassiga.

Suhtelist tihedust määratakse tavaliselt vesiniku või õhu järgi. Et vesiniku molekulmass ümardatult on 2 ja õhu keskmine molekulmass on 29 (õhk on vesinikust 14,5 korda raskem), siis on valemid gaasi molekulmassi arvutamiseks, lähtudes tema tihedusest vesiniku (D_{H_2}) või õhu ($D_{õhk}$) järgi, järgmised:

$$M = 2D_{H_2}; \quad M = 29D_{õhk}$$

Näide 1. Arvutada vääveldioksiidi molekulmass, kui on teada, et tema tihedus vesiniku suhtes on 32,03.

Lahendus. Asetades ülesande tingimuste andmed valemisse, leiame:

$$M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 32{,}03 = 64{,}06$$

Näide 2. Arvutada metaani molekulmass, kui tema tihedus õhu suhtes on 0,553.

Lahendus.

$$M = 29 D_{\text{õhk}} = 29 \cdot 0{,}553 = 16{,}04$$

Teades gaasi molekulmassi, võib arvutada tema tihedust vesiniku või õhu või igasuguse teise gaasi suhtes, mille molekulmass on teada.

Näide 1. Leida ammoniaagi (NH_3) tihedus vesiniku suhtes (NH_3 molekulmass on 17,03).

Lahendus.

$$D_{H_2} = \frac{M}{2} = \frac{17{,}03}{2} = 8{,}52$$

Järelikult on ammoniaak vesinikust 8,52 korda raskem.

Näide 2. Arvutada kloori tihedus õhu suhtes (kloori molekulmass on 70,90).

Lahendus.

$$D_{\text{õhk}} = \frac{M}{29} = \frac{70{,}90}{29} = 2{,}44$$

Kloor on õhust 2,44 korda raskem.

Küsimused ja ülesanded.

1. Kirjutada Clapeyron-Mendelejevi võrrand.
2. Määrata gaasi molekulmass, kui 6 g gaasi temperatuuril 27°C ja 3 atm (304 kN/m²) rõhul täidab ruumala 1,06 l. (Vastus: 46,4.)
3. Millega võrdub 2 l lämmastiku mass temperatuuril 7°C ja rõhul 750 mm Hg (100 kN/m²)? (Vastus: 2,41 g.)
4. Arvutada heeliumi molekulmass. Heeliumi tihedus õhu suhtes on 0,138. (Vastus: 4,00.)
5. Arvutada etüüni (C_2H_2) tihedus õhu suhtes. (Vastus: 0,898.)

§ 12. Aatommasside määramine. Ruumalaliste suhete hoolikal uurimisel reaktsioonide puhul, millest võtavad osa lihtgaasid — vesinik, hapnik, lämmastik, kloor, fluor — tehti kindlaks, et nende gaaside molekulid koosnevad kahest aatomist. Järelikult võrdub iga nimetatud elemendi aatommass poolega vastava lihtaine molekulmassist.

Itaalia teadlane Cannizzaro (1826—1910) esitas üldmeetodi aatommasside määramiseks. Meetod on järgmine. Katsete teel leitakse uuritava elemendi võimalikult suure arvu lenduvate ühendite tihedus õhu suhtes. Tiheduse järgi arvutatakse nende ühendite molekulmass. Keemilise analüüsi tulemuste alusel leitakse siis antud elemendi protsentuaalne sisaldus nendes ühendites ja arvutatakse, mitu süsinikuühikut tuleb iga võetud ühendi ühes molekulis antud elemendi kohta. Väikseim arv ongi antud elemendi aatommass (tabel 1).

Tabel 1

Ühend	Molekulmass	Hapniku protsentuaalne sisaldus	Hapniku kohta tulev süsinikuühikute hulk ühes molekulis
Süsinikoksiid	28	57,1	16
Süsinikdioksiid	44	72,7	32
Vääveldioksiid	64	50,0	32
Vääveltrioksiid	80	60,0	48
Veeaur	18	88,9	16

Tabelist nähtub, et väikseim süsinikuühikute arv hapniku aatomi kohta on 16. Järelikult ongi hapniku aatommassiks 16 süsinikuühikut.

Aatommassi määramiseks elementidel, mis ei moodusta lenduvaid ühendeid, kasutati *Dulong'i ja Petit'* reeglit (1819. a.):

tahke lihtaine erisoojuse ja vastava elemendi aatommassi korrutis on ligikaudu konstantne suurus, mis võrdub 6,3.

Erisoojuseks nimetatakse soojushulka (väikestes kalorites)[1], mis on vajalik 1 g aine soojendamiseks 1 kraadi võrra.

Dulong'i ja Petit' reeglit võib väljendada matemaatiliselt:

$$A \cdot C \approx 6{,}3,$$

kus A on elemendi aatommass ja C — antud lihtaine erisoojus.

Dulong'i ja Petit' reegel on kehtiv temperatuuril 15—25° C. Temperatuuri langemisel korrutis $A \cdot C$ väheneb. Ka mõnede kergete elementide puhul, nagu berüllium, boor, süsinik, räni, on $A \cdot C$ arvuline väärtus tunduvalt väiksem kui 6,3.

Korrutis $A \cdot C$ on soojushulk, mis kulub 1 grammaatomi lihtaine temperatuuri tõstmiseks 1 kraadi võrra. Seda nimetatakse *aatomsoojuseks.*[2] Kui jagada aatomsoojus erisoojusega, siis leiame antud elemendi ligikaudse aatommassi:

$$A \approx \frac{6{,}3}{C}$$

Näide. Metalli erisoojus on 0,11. Arvutada metalli ligikaudne aatommass.

[1] SI-süsteemis nimetatakse erisoojuseks soojushulka džaulides, mis on vajalik 1 kg antud aine soojendamiseks 1 kraadi võrra (vt. viidet lk. 29).

[2] SI-süsteemis on aatomsoojus $A \cdot C$ soojushulk džaulides, mis on vajalik 1 kg-aatomi lihtaine soojendamiseks 1 kraadi võrra:
$A \cdot C \approx 26{,}4 \cdot 10^3$
$(6{,}3 \cdot 1000 \cdot 4{,}1886 = 26{,}4 \cdot 10^3)$

Lahendus.

$$A \approx \frac{6,3}{0,11} \approx 57,3$$

Täpse aatommassi leidmiseks peab täiendavalt leidma antud elemendi ekvivalendi. Aatommassi, ekvivalendi ja valentsi vahel kehtib olenevus:

aatommass = ekvivalent · valents

Elemendi valents leitakse tema ligikaudse aatommassi jagamisel ekvivalendiga. Valents ei või olla murdarv, sellepärast ümardatakse saadud jagatis lähima täisarvuni.

Näide. 0,162 g metalli oksüdeerimisel saadi 0,306 g oksiidi. Arvutada metalli täpne aatommass, teades, et tema erisoojus on 0,22.

Lahendus. Leiame 0,306 g oksiidis sisalduva hapniku hulga:

$$m = 0,306 - 0,162 = 0,144 \text{ g}$$

Ekvivalentide seaduse järgi:

$$0,162 : 0,144 = E_{\text{metalli}} : 8$$

$$E_{\text{metalli}} = \frac{0,162 \cdot 8}{0,144} = 9,00$$

Dulong'i ja Petit' reegli alusel arvutame metalli aatommassi ligikaudse väärtuse:

$$A \approx \frac{6,3}{0,22} \approx 28,6$$

Jagame metalli ligikaudse aatommassi tema ekvivalendiga. Ümardades saadud jagatise lähima täisarvuni, leiame valentsi väärtuse:

$$\text{valents} = \frac{28,6}{9} \approx 3$$

Metalli täpne aatommass võrdub tema ekvivalendi ja valentsi korrutisega:

$$A = 9 \cdot 3 = 27$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Milles seisneb Cannizzaro poolt esitatud meetod aatommasside määramiseks?
2. Kuidas määratakse aatommassi Dulong'i ja Petit' järgi?
3. Missugune olenevus on elemendi aatommassi, tema ekvivalendi ja valentsi vahel?
4. Arvutada metalli täpne aatommass, teades, et metalli erisoojus on 0,035 ja et 1,02 g metalli oksiidi sisaldab 0,2112 g hapnikku. (Vastus: 183,84.)
5. Metalli kloriid sisaldab 44,76% kloori. Määrata antud metalli täpne aatommass, teades, et tema erisoojus on 0,074. (Vastus: 87,62.)

§ 13. Keemiline valem. Keemiline valem väljendab molekuli — ja järelikult ka kogu keemilise ühendi kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist. Kui aine valem on teada, siis on kerge arvutada tema koostisse kuuluvate elementide protsentuaalset sisaldust. Teades keemilise ühendi koostisosade massivahekorda, võib tuletada tema valemi.

Näide 1. Arvutada fosforhappe protsentuaalne koostis.
Lahendus. H_3PO_4 molekulmass on

$$3 \cdot 1{,}008 + 30{,}97 + 4 \cdot 16 = 97{,}99$$

Järelikult

$$\text{vesiniku } \% = \frac{3{,}024 \cdot 100}{97{,}99} = 3{,}08$$

$$\text{fosfori } \% = \frac{30{,}97 \cdot 100}{97{,}99} = 31{,}61$$

$$\text{hapniku } \% = \frac{64 \cdot 100}{97{,}99} = 65{,}31$$

Näide 2. Tuletada 82,35% lämmastikku ja 17,65% vesinikku sisaldava ammoniaagi valem.
Lahendus. Ülesande tingimustest järeldub, et antud aines tuleb 82,35 g lämmastiku kohta 17,65 g vesinikku. Väljendame selle grammaatomites:

82,35 g lämmastikku moodustab $\frac{82{,}35}{14} = 5{,}88$ g-aatomit

17,65 g vesinikku moodustab $\frac{17{,}65}{1} = 17{,}65$ g-aatomit

Erinevate elementide grammaatomid sisaldavad võrdse arvu aatomeid, sellepärast suhtuvad lämmastiku aatomite arv ja vesiniku aatomite arv ammoniaagi molekulis omavahel nii nagu nende elementide grammaatomite hulgad:

$$5{,}88 : 17{,}65$$

Et molekulis võib sisalduda ainult täisarv aatomeid, võtame väiksema suuruse (5,88) võrdseks ühega. Seega

$$\frac{5{,}88}{5{,}88} : \frac{17{,}65}{5{,}88} = 1 : 3$$

Järelikult tuleb ammoniaagi molekulis 1 aatomi lämmastiku kohta 3 aatomit vesinikku. Niisugusele lämmastiku ja vesiniku aatomite arvu suhetele vastab rida valemeid: NH_3, N_2H_6, N_3H_9 jne. Teades ainult elementide massi sisaldust ühendis, ei saa kindlaks teha molekuli tõelist aatomilist koostist, sellepärast peatume lihtsaimal valemil: NH_3.

Lihtsaim valem näitab aatomite arvude suhet, mis on väljendatud vähimate täisarvude abil. Keemilist valemit, mis näitab, mitu iga elemendi aatomit sisaldub antud aine molekulis, nimetatakse *tõeliseks valemiks* ehk *molekulivalemiks.*

Antud aine valemi koostamiseks peab teadma kõikide keemilisse ühendisse kuuluvate elementide valentsi.

Elemendi valentsiks nimetatakse tema aatomite omadust endaga liita või asendada liitainete molekulides rangelt määratud arvu teise elemendi aatomeid.

Elementide valentsi määratakse vesiniku (kui ühevalentse elemendi) aatomite arvuga, mida antud elemendi aatom endaga liidab või asendab. Näiteks:

HCl	H_2S	NH_3	CH_4
vesinikkloriid	divesiniksulfiid	ammoniaak	metaan

Vesinikkloriidis on kloor ühevalentne; divesiniksulfiidis — väävel kahevalentne; ammoniaagis — lämmastik kolmevalentne; metaanis — süsinik neljavalentne.

Elementide valentsi määratakse sageli ka hapnikuühendite järgi. Näiteks:

CO_2	CrO_3	Mn_2O_7
süsinikdioksiid	kroomtrioksiid	mangaan(VII)oksiid

Kuna hapnik on kahevalentne, siis on süsinik süsinikdioksiidis neljavalentne, kroom kroomtrioksiidis kuuevalentne, mangaan mangaan(VII)oksiidis seitsmevalentne.

§ 14. Keemiline võrrand. Reaktsiooni väljendust keemiliste valemite abil nimetatakse *keemiliseks võrrandiks.* Keemiline võrrand näitab, millised ained reaktsiooni astuvad, millised tekivad ning missugustes kvantitatiivsetes suhetes. Keemiline võrrand koostatakse massi jäävuse seaduse alusel.

Käsitleme reaktsiooni naatriumhüdroksiidi ja väävelhappe vahel.

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Võrrandist on näha, et 2 mooli naatriumhüdroksiidi reageerimisel 1 mooli väävelhappega tekib 1 mool naatriumsulfaati ja 2 mooli vett. Ainete keemiliste valemite järgi arvutame grammmolekulide massid ja korrutame vastavate koefitsientidega:

2 mooli NaOH mass võrdub $40 \cdot 2 = 80$ g;
1 mooli H_2SO_4 mass võrdub 98 g;
1 mooli Na_2SO_4 mass võrdub 142 g;
2 mooli H_2O mass võrdub $18 \cdot 2 = 36$ g.

Kirjutame vastavate ainete valemite alla nende hulgad:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$
80 g 98 g 142 g 36 g

On kerge veenduda, et ainete mass võrrandi vasakul poolel võrdub ainete massiga paremal poolel. Arvud valemite all näitavad ka reaktsioonist osavõtvate ainete masside suhteid. Reageerivate ainete masse võib arvutustel väljendada mitte ainult grammides, vaid ka kilogrammides, milligrammides jne.

Keemilise võrrandi abil võib teha mitmesuguseid antud reaktsiooniga seotud arvestusi.

Näide. Mitu grammi väävelhapet on vaja 1,6 g naatriumhüdroksiidi neutraliseerimiseks?

Lahendus. Ülaltoodud keemilisest võrrandist on näha, et 2 mooli NaOH kohta kulub 1 mool H_2SO_4. Tähistame väävelhappe tundmatu hulga järgmiselt:

$m_{H_2SO_4}$

Koostame võrde:

$$80 : 98 = 1{,}6 : m_{H_2SO_4},$$

millest

$$m_{H_2SO_4} = \frac{98 \cdot 1{,}6}{80} = 1{,}96 \text{ g}$$

Kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained, siis ei näita keemiline võrrand ainult massivahekorda, vaid ka reageerivate gaaside ruumalalisi suhteid. Sellepärast arvutatakse reaktsiooni astuva või reaktsiooni tulemusena tekkiva gaasi ruumala vahetult reaktsiooni võrrandi järgi, s. o. ilma gaasi massi arvutamiseta.

Näide. Süsinikdioksiidi võib saada järgmise reaktsiooni tulemusena:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Mitu (normaaltingimustel mõõdetud) liitrit süsinikdioksiidi saadakse, kui reaktsiooni astub 13,25 g Na_2CO_3?

Lahendus. Reaktsiooni võrrand näitab, et 1 moolist Na_2CO_3 (106 g) saadakse 1 mool CO_2, mis normaaltingimustel täidab ruumala 22,4 l. Järelikult

$$106 : 22{,}4 = 13{,}25 : V$$

Siit

$$V = \frac{22{,}4 \cdot 13{,}25}{106} = 2{,}8 \text{ l } CO_2$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Mida väljendab keemiline valem?
2. Magneesiumi reageerimisel soolhappega eraldus 105 cm^3 vesinikku (mõõdetud normaaltingimustel). Määrata reageerinud magneesiumi mass. (Vastus: 114 mg.)
3. Berthollet' soola lagunemise reaktsiooni väljendab võrrand:

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

Mitu (normaaltingimustel mõõdetud) liitrit hapnikku saadakse Berthollet' soolast, kui kaaliumkloriidi tekib 3,73 g? (Vastus: 1,68 l.)

4. Läbi 0,1 g vask(II)sulfaati ($CuSO_4$) sisaldava lahuse juhiti divesiniksulfiidi kuni vase täieliku sadestumiseni CuS kujul. Määrata reaktsiooni astunud divesiniksulfiidi ruumala (mõõdetud normaaltingimustel). (Vastus: 14,03 cm^3.)

§ 15. Energeetilised nähtused keemilistel reaktsioonidel. Keemiliste protsessidega kaasneb energia eraldumine või neeldumine, enamasti soojuse näol.

Soojuse eraldumisega kulgevaid reaktsioone nimetatakse eksotermilisteks, soojuse neeldumisega kulgevaid aga endotermilisteks.

Keemilise reaktsiooniga kaasneb reageerivate ainete energiavaru muutumine. Eksotermilise reaktsiooni puhul on tekkivate ainete energiavaru väiksem kui lähteainetel, endotermilise reaktsiooni puhul aga suurem. Mida rohkem energiat keemilise ühendi tekkimisel eraldub, seda püsivam ühend tavaliselt on. Vastupidi, endotermilise reaktsiooni tulemusena saadud aine on enamasti ebapüsiv ja laguneb võrdlemisi kergesti.

Keemilisi võrrandeid, milles on märgitud reaktsiooni soojusefekt, s. o. eraldunud või neeldunud soojuse hulk, nimetatakse termokeemilisteks võrranditeks; neid koostatakse massi jäävuse seaduse ja energia jäävuse seaduse põhjal.

Termokeemilistes võrrandites kehtib reaktsiooni soojusefekt reageerivate ainete gramm-molekulide arvu kohta ja seda väljendatakse tavaliselt kilokalorites (kcal[1]). Eksotermiliste reaktsioonide puhul kirjutatakse soojusefekt plussmärgiga, endotermiliste puhul — miinusmärgiga. Näiteks

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{vedelik} + 209{,}1 \text{ kcal (ehk } + 876{,}1 \text{ kJ)}$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 37{,}8 \text{ kcal (ehk } - 158{,}4 \text{ kJ)}$$

Esimesest võrrandist järeldub, et 1 mooli metaani reageerimisel 2 mooli hapnikuga eraldub 209,1 kcal (876,1 kJ) soojust. Teine võrrand näitab, et 1 mooli kaltsiumkarbonaadi lagunemisega kaasneb 37,8 kcal (158,4 kJ) neeldumine.

Soojushulka, mis eraldub või neeldub liitaine 1 mooli tekkimisel lihtainetest, nimetatakse antud aine tekkesoojuseks. Kui tekkesoojus on määratud temperatuuril 25 °C ja rõhul 760 mm Hg (101325 N/m^2), siis nimetatakse seda *standardseks*. Näiteks H_2O(v) tekkesoojus on 68,4 kcal (ehk + 286,6 kJ):

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O_v + 68{,}4 \text{ kcal (ehk } + 286{,}6 \text{ kJ)}$$

---

[1] SI-süsteemi järgi on töö, energia ja soojushulga mõõtühikuks džaul (J). Kasutatakse samuti kordset ühikut — kilodžauli (kJ); 1 kJ = 1000 J. Kilokalori ja kilodžauli suhe on 1 kcal = 4,1868 kJ.

Tekkesoojust arvestatakse alati aine ühe gramm-molekuli kohta, sellepärast on termokeemilistes võrrandites lubatud murdarvulised koefitsiendid; valemid ei tähista sel juhul molekule, vaid näitavad reageerivate ainete moolide arvu. Ülaltoodud termokeemiline võrrand näitab, et 1 mooli (18 g) vee tekkimisel 1 moolist vesinikust (2 g) ja ½ moolist hapnikust (16 g) eraldub 68,4 kcal (286,6 kJ) soojust.

Termokeemilisest võrrandist

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}O_2=NO-21{,}6 \text{ kcal (ehk } -90{,}5 \text{ kJ)}$$

järeldub, et NO tekkesoojus on −21,6 kcal (−90,5 kJ), s. o. 1 mooli lämmastikoksiidi (30 g) tekkimisel ½ moolist lämmastikust (14 g) ja ½ moolist hapnikust (16 g) neeldub 21,6 kcal (90,5 kJ) soojust.

Küsimused.

1. Milliseid reaktsioone nimetatakse a) eksotermilisteks, b) endotermilisteks?
2. Milliseid keemilisi võrrandeid nimetatakse termokeemilisteks?
3. Mida nimetatakse liitaine tekkesoojuseks?

§ 16. Termokeemilised arvutused. Keemia ala, mis tegeleb keemiliste reaktsioonidega kaasnevate soojusefektide kvantitatiivse määramisega, nimetatakse *termokeemiaks.*

Kõik termokeemilised arvutused põhinevad termokeemia seadustel, mis on energia jäävuse seaduse järeldusteks. Esimest, Lavoisier' ja Laplace'i poolt 1784. a. avastatud seadust sõnastatakse järgmiselt:

iga keemilise ühendi lagunemissoojus võrdub tema tekkesoojusega, kuid omab vastupidist märki.

Näiteks 1 mooli metaani lagunemisel süsinikuks ja vesinikuks neeldub 21,7 kcal (90,9 kJ) soojust. Samasugune soojushulk eraldub 1 mooli metaani tekkimisel lihtainetest.

$$CH_4=C+2H_2-21{,}7 \text{ kcal (ehk } -90{,}9 \text{ kJ)}$$

$$C+2H_2=CH_4+21{,}7 \text{ kcal (ehk } +90{,}9 \text{ kJ)}$$

Teine, 1840. a. Vene Teaduste Akadeemia liikme H. I. Hessi poolt avastatud seadus kõlab järgmiselt:

reaktsiooni soojusefekt sõltub ainult lähteainete ja reaktsioonisaaduste iseloomust ja nende füüsikalisest olekust, kuid ei sõltu reaktsiooni vahepealsetest staadiumidest.

Vaatleme konkreetsete näidete abil Hessi seaduse rakendamist termokeemiliste arvutuste puhul.

Termokeemilistes arvutustes arvatakse lihtainete tekkesoojus standardsetel tingimustel, s. o. temperatuuril 25° C ja rõhul 760 mm Hg (101325 N/m²) võrdseks nulliga.

Näide 1. Süsinikoksiid ei teki vahetult süsinikust ja hapnikust, järelikult ei saa selle reaktsiooni soojusefekti määrata katselisel teel. Kuid teades CO_2 tekkesoojust süsinikust ja hapnikust ning CO põlemise soojust CO_2-ks, on kerge arvutada CO tekkesoojust lihtainetest.

Süsiniku põlemisel tekib süsinikdioksiid:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}0 \text{ kcal (ehk } + 393{,}9 \text{ kJ)}$$

Võib kujutleda, et süsinikoksiidi tekkimise reaktsioon toimub kahes staadiumis: esialgu tekib süsinikust ja hapnikust süsinikoksiid (esimene staadium); seejärel reageerib süsinikoksiid hapnikuga, moodustades süsinikdioksiidi (teine staadium):

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO + q_{CO}$$

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 + 67{,}6 \text{ kcal (ehk } + 283{,}2 \text{ kJ)},$$

kus q_{CO} on CO tekkesoojus.

Hessi seaduse kohaselt peavad CO_2 tekke soojusefektid olema võrdsed nii vahetul tekkimisel süsinikust ja hapnikust kui ka vahepealse staadiumi, CO saamise kaudu:

$$94{,}0 \text{ kcal} = q_{CO} + 67{,}6 \text{ kcal}$$

Järelikult süsinikoksiidi tekkesoojus lihtainetest on

$$94{,}0 - 67{,}6 = 26{,}4 \text{ kcal (ehk } 110{,}7 \text{ kJ)}$$

Näide 2. Teades, et süsinikdioksiidi tekkesoojus on 94,0 kcal (393,9 kJ), veeauru tekkesoojus 57,8 kcal (242,2 kJ) ja etüüni (C_2H_2) põlemisreaktsiooni soojusefekt 310,62 kcal (1301,5 kJ), määrata etüüni tekkesoojus.

Lahendus. Kujutleme kahte teed CO_2 ja H_2O tekkimiseks süsinikust, hapnikust ja vesinikust.

Esimene tee: süsinik ja vesinik moodustavad esiteks etüüni, mis seejärel reageerib hapnikuga; tekivad CO_2 ja H_2O:

$$2C + H_2 = C_2H_2 + q_{C_2H_2}$$

$$C_2H_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O_{aur} + 310{,}62 \text{ kcal (ehk } + 1301{,}5 \text{ kJ)}$$

Mõlema võrrandi summeerimisel saame:

$$2C + H_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O_{aur} + q_{C_2H_2} + 310{,}62 \text{ kcal}$$
$$\text{(ehk } + 1301{,}5 \text{ kJ)}$$

Teine tee: süsinik ja vesinik ühinevad vahetult hapnikuga, moodustades CO_2 ja H_2O:

$$2C + 2O_2 = 2CO_2 + 2 \cdot 94{,}0 \text{ kcal (ehk } + 2 \cdot 393{,}9 \text{ kJ)}$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O_{aur} + 57{,}8 \text{ kcal (ehk } + 242{,}2 \text{ kJ)}$$

Pärast summeerimist saame:

$$2C + H_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O_{aur} + 2 \cdot 94{,}0 \text{ kcal} + 57{,}8 \text{ kcal}$$

Hessi seaduse järgi:

$$q_{C_2H_2} + 310{,}62 \text{ kcal} = 2 \cdot 94{,}0 \text{ kcal} + 57{,}8 \text{ kcal}$$

Siit leiame etüüni tekkesoojuse:

$$q_{C_2H_2} = 188{,}0 + 57{,}8 - 310{,}62 = -64{,}82 \text{ kcal (ehk } -271{,}5 \text{ kJ)}$$

Vaadeldud näites esines võrrand

$$q_{C_2H_2} + 310{,}62 \text{ kcal} = 2 \cdot 94{,}0 \text{ kcal} + 57{,}8 \text{ kcal},$$

kus 310,62 kcal on etüüni põlemisreaktsiooni soojusefekt Q; 94,0 kcal on süsinikdioksiidi tekkesoojus q_{CO_2}; 57,8 kcal on veeauru tekkesoojus q_{H_2O}.

Järelikult:

$$q_{C_2H_2} + Q = 2q_{CO_2} + q_{H_2O\ aur}$$

Siit:

$$Q = 2q_{CO_2} + q_{H_2O\ aur} - q_{C_2H_2}$$

Seega Hessi seadusest järeldub, et
reaktsiooni soojusefekt võrdub kõigi tekkinud ainete tekkesoojuste ja lähteainete tekkesoojuste vahega.

See väide võimaldab tunduvalt lihtsustada kõiki arvutusi termokeemia alal.

Näide 1. Teades, et metanooli tekkesoojus on 57,02 kcal (238,9 kJ), süsinikdioksiidil 94,0 kcal (393,9 kJ) ja veel 68,4 kcal (286,6 kJ), määrata CH_3OH põlemisreaktsiooni soojusefekt.

$$CH_3OH + 1\tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Lahendus. Vastavalt tingimustele

$$q_{CH_3OH} = 57{,}02 \text{ kcal}$$

$$q_{CO_2} = 94{,}0 \text{ kcal}$$

$$q_{H_2O} = 68{,}4 \text{ kcal}$$

Tähistades metanooli põlemisreaktsiooni soojusefekti Q-ga, saame:

$$Q = q_{CO_2} + 2q_{H_2O} - q_{CH_3OH}$$

Siit:

$$Q = 94{,}0 + 2 \cdot 68{,}4 - 57{,}02 = 173{,}78 \text{ kcal (ehk } 728{,}2 \text{ kJ)}$$

Näide 2. Benseeni põlemisreaktsiooni väljendab keemiline võrrand:

$$C_6H_6 + 7\tfrac{1}{2}O_2 = 6CO_2 + 3H_2O + 781{,}0 \text{ kcal (ehk + 3272,4 kJ)}$$

Teades, et CO_2 tekkesoojus on 94,0 kcal (393,9 kJ) ja vee tekkesoojus 68,4 kcal (286,6 kJ), määrata benseeni tekkesoojus.

Lahendus. Vastavalt tingimustele

$$Q = 781{,}0 \text{ kcal}; \quad q_{CO_2} = 94{,}0 \text{ kcal}; \quad q_{H_2O} = 68{,}4 \text{ kcal}$$

Hessi seaduse järgi

$$Q = 6q_{CO_2} + 3q_{H_2O} + q_{C_6H_6}$$

Leiame benseeni tekkesoojuse:

$$q_{C_6H_6} = 6q_{CO_2} + 3q_{H_2O} - Q$$

$$q_{C_6H_6} = 6 \cdot 94{,}0 + 3 \cdot 68{,}4 - 781{,}0 = -11{,}8 \text{ kcal (ehk } -49{,}4 \text{ kJ)}.$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Missugust keemia ala nimetatakse termokeemiaks?
2. Sõnastage Hessi seadus.
3. Sõnastage järeldus Hessi seadusest.
4. Määrata etanooli põlemise reaktsiooni

$$C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O_{vedelik} + Q \text{ kcal (kJ)}$$

soojusefekt, teades, et CO_2 tekkesoojus on 94,0 kcal (393,9 kJ), H_2O tekkesoojus 68,4 kcal (286,6 kJ), C_2H_5OH tekkesoojus 66,3 kcal (277,8 kJ).
(Vastus: 326,9 kcal ehk 1369,8 kJ.)
5. Eteeni põlemise reaktsiooni väljendab võrrand:

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 337{,}23 \text{ kcal (ehk } +1413 \text{ kJ)}$$

Teades, et CO_2 tekkesoojus on 94,0 kcal (393,9 kJ) ja H_2O tekkesoojus 68,4 kcal (286,6 kJ), määrata eteeni tekkesoojus.
(Vastus: $-12{,}43$ kcal ehk $-51{,}99$ kJ.)

II PEATÜKK

PERIOODILISUSSEADUS JA D. I. MENDELEJEVI ELEMENTIDE PERIOODILISUSE SÜSTEEM. AATOMITE EHITUS

§ 17. **D. I. Mendelejevi perioodilisusseadus.** Keemia kiire arenemine ja suure hulga katseandmete kogunemine tekitas XIX sajandil vajaduse keemilisi elemente süstematiseerida. Tehti palju katseid ühendada elemente rühmadesse, lähtudes nende omaduste sarnasusest. Õpetlased ei leidnud aga sisemist seost üksikute rühmade vahel ja vaatlesid neid rühmi üksteisest isoleeritult. Sellepärast ei suutnud nad anda ühtset teoreetilist üldistust, siduda ühte tervikusse nii omadustelt sarnaseid kui ka omadustelt erinevaid elemente.

Keemiliste elementide süstematiseerimise ülesande lahendas edukalt D. I. Mendelejev (1834—1907), kes 1869. a. avastas *perioodilisusseaduse* ja lõi *keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi*. Süstemaatika aluseks võttis Mendelejev aatommassi kui iga elemendi «täpse, mõõdetava ja väljaspool igasugust kahtlust oleva» omaduse. Tema arvas, et «kõige loomulikum on otsida sõltuvust ühelt poolt elementide omaduste ja sarnasuste ja teiselt poolt nende aatommasside vahel».

Olles reastanud kõik keemilised elemendid aatommasside suurenemise järjekorras, avastas Mendelejev, et omaduste poolest sarnased elemendid, nn. *analoogid* esinevad rangelt korrapäraste intervallide järel, s. o. kindla arvu elementide järel. Järelikult ühed ja samad elementide omadused korduvad perioodiliselt. Teiste sõnadega

elementide omadused on nende aatommasside perioodiliseks funktsiooniks.

See seaduspärasus elementide omaduste muutumises leidis väljenduse perioodilisusseaduses:

lihtainete omadused ja samuti elementide ühendite vormid ja omadused on perioodilises sõltuvuses elementide aatommasside suurusest.

Elementide järjestikkust, mille piirides toimub omaduste muutus, alates tugevasti väljendatud metallilistest kuni tugevasti väljendatud mittemetalliliste omadusteni, nimetas Mendelejev *perioodiks*. Asetades kõik perioodid üksteise alla, lõi Mendelejev tabeli, mida ta nimetas elementide perioodilisuse süsteemiks.

Üksikutel juhtudel (näiteks telluuri ja joodi puhul) kaldus Mendelejev kõrvale elementide paigutamise printsiibist nende aatommasside suurenemise järjekorras, asetades väiksema aatommassiga elemendid suurema aatommassiga elementide taha. See näitab, et luues perioodilisuse süsteemi, ei juhindunud ta ainuüksi elementide aatommassidest, vaid ka nende füüsikalistest ja keemilistest omadustest.

Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi koostamisel tuli Mendelejevil ületada suuri raskusi. Näiteks peeti tol ajal berülliumi kolmevalentseks elemendiks ja tema oksiidi väljendati valemiga Be_2O_3. Katsetega oli kindlaks tehtud, et berülliumi ekvivalent on 4,5, sellepärast omistati talle aatommass 13,5. Lähtudes perioodilisuse seadusest, asetas Mendelejev berülliumi liitiumi ja boori vahele, parandades tema aatommassi 13,5-st 9-ks.

Olles veendunud selles, et perioodilisuse seadus peegeldab objektiivset tegelikkust, parandas ta veel mitmete teiste elementide tol ajal üldiselt kehtivad aatommassid: indiumi aatommass 76,6 parandati 113-ks, uraanil 120-st 240-ks, tooriumil 116-st 232-ks jne.

Kuid peamine raskus, millele Mendelejev sattus perioodilisuse süsteemi koostamisel, oli see, et paljud elemendid olid tol ajal veel tundmatud. Näiteks aatommassi suuruse järgi tuli pärast kaltsiumi titaan, kuid kõikide omaduste järgi, eriti valentsi maksimaalse suuruse järgi, ei võinud titaani asetada kaltsiumi kõrvale. Sellepärast jättis Mendelejev kaltsiumi ja titaani vahele vaba koha. Niisuguseid vabu kohti jäi perioodilisuse süsteemi küllaltki palju, näiteks Zn ja As vahel, Mo ja Ru vahel.

Toetudes perioodilisusseadusele avaldas Mendelejev (1869. a.) väga julge idee alles avastamata elementide olemasolust looduses. 1871. a. ilmus tema artikkel, milles ta üksikasjaliselt kirjeldas kolme tol ajal tundmata elemendi füüsikalisi ja keemilisi omadusi. Nüüdisaegses tabelis täidavad need elemendid kohti nr. 21 (skandium), nr. 31 (gallium) ja nr. 32 (germaanium). Järgneva viieteistkümne aasta jooksul avastati kõik need kolm elementi, kusjuures nende katselisel teel määratud omadused ja Mendelejevi poolt ennustatud omadused langesid hämmastava täpsusega ühte.

Mendelejevi poolt ennustatud elementide avastamise tõttu leidis perioodilisusseadus üldist ja täielikku tunnustamist.

Kuid Mendelejev mõistis, et tema poolt avastatud perioodili-

susseaduses peitub võime edasiarenemiseks: «Perioodilisusseadus ei oota ainult täiendusi, vaid ka täiustamist.» Ja tõesti, perioodilisusseadus on pidevalt arenenud ja täienenud.

XIX sajandi 90-ndatel aastatel avastati varem tundmatud keemilised elemendid — väärisgaasid. Kuna perioodilisuse süsteem on üles ehitatud elementide keemilistel omadustel, siis ei leidunud seal kohta keemilistesse reaktsioonidesse mitteastuvate väärisgaaside jaoks[1]. Sellepärast on kõik kuus väärisgaasi paigutatud perioodilisuse süsteemi ühte alarühma.

Väärisgaaside avastamine ei kõigutanud Mendelejevi poolt loodud perioodilisuse süsteemi, vaid vastupidi, tegi selle veelgi täpsemaks, veelgi täiuslikumaks.

Küsimused.

1. Kuidas sõnastas D. I. Mendelejev perioodilisusseaduse?
2. Mida nimetas D. I. Mendelejev perioodiks?
3. Kuidas seletas D. I. Mendelejev vabade kohtade olemasolu tema poolt loodud perioodilisuse süsteemis?

§ 18. Elementide perioodilisuse süsteem. *Elementide perioodilisuse süsteem on D. I. Mendelejevi perioodilisusseaduse graafiline kujutus.*

Perioodilisuse süsteem jaguneb perioodideks ja rühmadeks. Perioode on seitse: kolm väikest — esimene, teine, kolmas; neli suurt, milledest üks — seitsmes — on lõpetamata. Iga suur periood koosneb kahest horisontaalreast: paarisreast ja paaritust. Näiteks neljas suur periood koosneb IV paarisreast ja V paaritust reast.

Esimeses perioodis on 2 elementi (vesinik ja heelium); teises ja kolmandas kummaski 8 elementi; neljandas ja viiendas kummaski 18 elementi; kuuendas 32 elementi. Selles perioodis tulevad pärast lantaani (nr. 57) 14 elementi (nr. 58—71), mis on omaduste poolest temaga väga sarnased, neid nimetatakse *lantaniidideks*. Kõik lantaniidid on paigutatud eraldi, tabeli alla, lantaani ruudus aga on tähekesega märgitud nende asukoht perioodilisuse süsteemis. Seitsmendas perioodis on praegusel ajal 18 elementi, neist 14 (elementid nr. 90—103), nimetusega *aktiniidid*, on samuti paigutatud tabeli alla.

Iga periood (peale esimese) algab aktiivse metalliga ja lõpeb väärisgaasiga. Iga perioodi piirides muutuvad järk-järgult elementide keemilised omadused koos aatommassi suurenemisega (vasakult paremale): metalliline iseloom kahaneb, mittemetalli-

[1] 1962. a. sünteesis Kanada keemik N. Bartlett esimesed väärisgaaside ühendid. Kuna väärisgaasid ei ole keemiliselt inertsed, ei ole õige nimetada neid inertgaasideks. *Toim.*

lised omadused aga tugevnevad. Üleminekul perioodis ühelt elemendilt teisele kasvab maksimaalne valents kõige aktiivsema mittemetalli (hapniku või fluori) suhtes ühe ühiku võrra. Niisugune järkjärguline valentsi muutus esineb teises ja kolmandas perioodis.

Suurtes perioodides esineb kahekordne perioodilisus: peale omaduste seaduspärase muutumise üleminekul ühelt perioodilt teisele muutuvad omadused perioodiliselt ka paaris- ja paaritute ridade piirides. Nii kasvab IV perioodi paarisreas maksimaalne valents hapniku suhtes alates ühest (kaaliumil) kuni seitsmeni (mangaanil), siis aga alaneb; mõnedel VIII rühma elementidel on teadaolev maksimaalne valents hapniku suhtes kuus.

Üleminekuga elemendilt elemendile ei kaasne perioodi paarisreas metalliliste omaduste järsk muutumine mittemetallilisteks, kõikidel paarisrea elementidel on ülekaalus metallilised omadused. IV perioodi paaritu rea esimesel elemendil — vasel — võrdub valents hapniku suhtes ühe, kahe ja kolmega. Vasele järgneval tsingil on valents hapniku suhtes kaks, s. o. täheldatakse valentsi langust võrreldes vase maksimaalse valentsiga. Kõigil ülejäänud paaritu rea elementidel — galliumil, germaaniumil, arseenil, seleenil ja broomil — muutub valents samal viisil nagu vastavatel väikeste perioodide elementidel: toimub järkjärguline metalliliste omaduste nõrgenemine ja mittemetalliliste omaduste tugevnemine, kusjuures broom on tüüpiline mittemetall.

Niisiis iseloomustavad IV suure perioodi elemente järgmised omadused. Paarisrea kaks esimest elementi — kaalium ja kaltsium — on tüüpilised metallid; neil on analoogid teises ja kolmandas väikeses perioodis — Li ja Na, Be ja Mg. Paaritu rea viimasel viiel elemendil võib täheldada metalliliste omaduste järkjärgulist vähenemist ja mittemetalliliste kasvu. Ka neil elementidel on analoogid väikestes perioodides. Paaritu rida lõpeb nagu eelnevad perioodidki väärisgaasiga (krüptooniga). IV perioodi elementidel alates skandiumist kuni tsingini ei ole analooge väikestes perioodides. Nad katkestavad väikeste perioodide elementidele omase järkjärgulise omaduste muutumise ja moodustavad nagu ülemineku tüüpilistelt metallidelt mittemetallidele. Neid nimetatakse *siirdeelementideks*.

Järgnevates suurtes perioodides esineb analoogiline elementide omaduste muutumine. Nii kasvab viiendas perioodis valents hapniku suhtes algul ühest (rubiidiumil) kuni seitsmeni (tehneetsiumil). Ruteeniumi maksimaalne valents on kaheksa, hõbedal kolm (hõbedal nagu vaselgi esineb valents ühest kolmeni) ja kaadmiumil kaks; siis aga kasvab valents uuesti, jõudes eelviimase elemendi, s. o. joodi puhul seitsmeni. Elemendid ütriumist kaadmiumini on siirdeelemendid, neil on analoogid eelnevas suures perioodis.

Perioodilisuse süsteem koosneb kaheksast vertikaalrühmast. Iga rühm jaguneb alarühmadeks. Väikeste perioodide elemente nimetatakse *tüüpilisteks* ja neid elemente (koos teistega) sisaldavaid alarühmi *pea-alarühmadeks*. *Kõrvalalarühmadeks* nimetatakse siirdeelementidest moodustatud alarühmi.

Vaatleme näiteks VII rühma. Pea-alarühm sisaldab tüüpilisi elemente fluori ja kloori ning samuti paaritute ridade elemente broomi, joodi ja astaati. Kõrvalalarühma kuuluvad siirdeelemendid mangaan, tehneetsium ja reenium.

Perioodilisuse süsteemis paiknevad tüüpilised metallid ja mittemetallid vastavalt I ja VII rühma pea-alarühmades. Kõiki ülejäänud elemente peetakse metallide või mittemetallide hulka kuuluvaks vastavalt sellele, kas neil ilmnevad rohkem metallilised või mittemetallilised omadused. Näiteks III rühmas arvatakse mittemetallide hulka ainult boor; IV rühma tüüpilised mittemetallid on süsinik ja räni; V rühmas kõik pea-alarühma elemendid peale antimoni ja vismuti; VI rühmas pea-alarühma elemendid peale polooniumi.

Ühe ja sama rühma elementidel on ühesugune, rühma numbriga võrduv maksimaalne valents hapniku suhtes. Erandiks on mõned siirdeelemendid. Näiteks I rühma pea-alarühmas on ainult ühevalentsed elemendid, selle rühma kõrvalalarühmas aga on elementide maksimaalne valents kolm. VIII rühma elementidel peaks rühma numbri järgi otsustades maksimaalne valents hapniku suhtes olema kaheksa. Kuid ainult kahel neist — ruteeniumil ja osmiumil — on tuntud kõrgeimad oksiidid, milledes nad on kaheksavalentsed[1]; rühma ülejäänud elementide maksimaalne valents on neli kuni kuus.

Elementide valents vesiniku suhtes muutub samuti seaduspäraselt. Suurim väärtus — neli — on IV rühma pea-alarühma elementidel, IV rühmast paremale ja vasemale nihkumisel väheneb valentsi väärtus ühe võrra; I—III rühma elementidel võrdub ta rühma numbriga; V—VII rühma elementidel kaheksa ja rühma numbri vahega: V rühmas 8−5=3, VI rühmas 8−6=2, VII rühmas 8−7=1.

Et valentsi hapniku suhtes määrab rühma number, siis võrdub IV—VII rühma pea-alarühmade elementide maksimaalsete valentside summa hapniku ja vesiniku suhtes kaheksaga. Järelikult, teades elemendi maksimaalset valentsi hapniku suhtes, võime määrata tema valentsi vesiniku suhtes ja vastupidi. Näiteks väävli maksimaalne valents hapniku suhtes on kuus, tähendab, tema valents vesiniku suhtes on kaks.

Rühmas on ühte ja samasse alarühma kuuluvatel elementidel omavahel kõige suurem sarnasus. Iga pea-alarühma piirides

---

[1] Tuntakse ka ksenoontetroksiidi XeO_4. *Toim.*

tugevnevad ülalt-alla suunas (koos aatommassi suurenemisega) elementide metallilised omadused ja nende mittemetalliline iseloom avaldub nõrgemini. Näiteks V rühma pea-alarühmas on lämmastik tüüpiline mittemetall, vismut aga kuulub mitmete omaduste poolest metallide hulka. Järelikult, teades elemendi kohta perioodilisuse süsteemis, võib määrata tema tähtsamad iseloomulikud omadused.

Oletame, et meil on vaja teada seleeni omadusi. Kuna seleen on VI rühmas, siis on tema maksimaalne valents hapniku suhtes kuus ja kõrgeima oksiidi valem SeO_3. Seleen asub pea-alarühmas, järelikult on tal mittemetalli omadused ja ta moodustab vesinikuga lenduva ühendi H_2Se, milles tema valents on kaks (8−6=2).

Mitte ainult elementide keemilised omadused, vaid ka aatomite raadiused, samuti lihtainete füüsikalised omadused, näiteks tihedus, sulamis- ja keemistemperatuur, muutuvad perioodiliselt aatommassi kasvades.

Mitteperioodiliselt, vaid pidevalt muutuvad: aatommass, soojusmahtuvus ja röntgenispekter.

Küsimused.

1. Missuguseid elemente nimetas D. I. Mendelejev tüüpilisteks?
2. Missuguse elemendiga algab iga periood ja missuguse elemendiga ta lõpeb?
3. Kuidas muutuvad elementide omadused perioodides aatommassi kasvades?
4. Kuidas muutuvad elementide omadused pea-alarühmades aatommassi kasvades?

§ 19. Perioodilisuse süsteemi tähtsus. D. I. Mendelejevi poolt perioodilisusseaduse põhjal loodud perioodilisuse süsteem avab tiheda seose kõikide keemiliste elementide vahel. Ta näitab, et iga üksiku elemendi omadusi võib täiel määral mõista ainult seoses teiste elementide omadustega, soeses antud elemendi asukohaga perioodilisuse süsteemis. Elemendid, «alludes ühtsele seadusele, on oma loomult seesmiselt ühtsed ning tingivad üksteist ja... just sellepärast asetuvad nad perioodilisuse süsteemis kindla korra järgi».[1]

Perioodilisuse süsteem peegeldab keemiliste elementide arengu dialektilist iseloomu. Temas avaldub eredalt looduse üldine seadus, millele alluvad kõik maailmas toimuvad protsessid — kvantiteedi kvaliteediks ülemineku seadus. F. Engels hindab kõrgelt perioodilisusseaduse avastamist, öeldes, et kasutades kvantiteedi kvaliteediks ülemineku seadust sooritas Mendelejev teaduses suure kangelasteo.

Perioodilisuse süsteem etendas silmapaistvat osa keemia ja teiste loodusteaduste arengus. Ta oli võimsaks tõukejõuks uute

[1] Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение. Госполитиздат, 1947, стр. 19.

elementide otsingul, paljude elemendite aatommasside parandamisel, nende valentsi täpsustamisel, aine ehituse uurimisel.

§ 20. Aatomite ja molekulide olemasolu reaalsus. XIX sajandi lõpul eitasid mõned loodusteadlased eesotsas saksa idealisti W. Ostwaldiga (1853—1932) aatomite ja molekulide olemasolu reaalsust. Nad arvasid, et molekulaar-atomistlikud kujutlused ei peegelda objektiivset reaalsust, et need on teadlaste poolt ainult selleks loodud, et kergendada keemiliste protsesside mõistmist. Nende uurijate maailmavaate aluseks oli abstraktne, mateeriast lahutatud energia mõiste. Keemilistele elementidele vaatasid nad mitte kui mateeria eriliikidele. vaid kui keemilise energia erinevatele vormidele.

Vastandina idealistidele kinnitasid materialismi positsioonidel seisvad looduseuurijad, et kõik ained koosnevad üliväikestest osakestest, et aatomid ja molekulid reaalselt eksisteerivad. V. I. Lenin, selgitades oma töös «Materialism ja empiriokrititsism» idealistide vaadete ebateaduslikku iseloomu, rõhutas, et «kõik teaduslikud andmed kokkuvõetult ei lase kahelda aatomite ja molekulide olemasolus»[1]. 1910. a. tõestas prantsuse teadlane Perrin katseliselt molekulide olemasolu.

Teades molekulide arvu ühes moolis (Avogadro arv), võib arvutada mistahes aine molekuli massi. Hapniku molekuli mass arvutatakse järgmisel viisil.

Hapniku molekulmass võrdub 32. Tema gramm-molekul, mis võrdub 32 g, sisaldab $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molekuli. Järelikult on hapniku molekuli mass:

$$\frac{32}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 5{,}32 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Ühe molekuli vee mass (molekulmass 18,016) võrdub:

$$\frac{18{,}016}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 2{,}99 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Aatomite ja molekulide mõõtmed on äärmiselt väikesed. Kui kujutleda aatomeid ja molekule kerakujulistena, võrdub vesiniku aatomi diameeter 1 Å (0,1 nm) ja hapniku molekuli diameeter[2] 3,2 Å (0,32 nm).

§ 21. Aatom — liitsüsteem. Dialektilise materialismi rajajad kinnitasid, et aatom ei ole mateeria jagatavuse piiriks. XIX sajandi 80-ndatel aastatel kirjutas F. Engels, et «... aato-

---

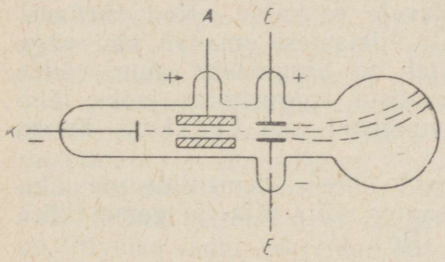
[1] V. I. Lenin. Teosed, 14. kd., lk. 254.

[2] SI-süsteemis soovitatakse murruliste ühikute moodustamiseks järgmisi eesliiteid: 10^{-1} — detsi (d), 10^{-2} — senti (c), 10^{-3} — milli (m), 10^{-6} — mikro (μ), 10^{-9} — nano (n), 10^{-12} — piko (p). Näide: 1 nm (üks nanomeeter) $= 10^{-9}$ m.

mid aga ei ole sugugi lihtsad või üldse kõige väiksemad tuntud aineosakesed... aatomid on liitse ehitusega...»[1]

XIX sajandi lõpu ja XX sajandi alguse avastused kummutasid ettekujutused aatomitest kui jagamatutest osakestest ja kinnitasid hiilgavalt dialektilise materialismi rajajate geniaalset ettenägelikkust. Aatom osutus tõesti keeruliseks süsteemiks.

Esimesed katselised andmed, mis vihjasid aatomi keerukale olemusele, saadi 1879. a. nähtuste uurimisel, mis esinevad elektrilahenduse puhul hõrendatud gaasides. Kui klaastorust, millesse on joodetud elektroodid, välja pumbata õhk ja lasta torust läbi kõrgepingevool, siis levivad katoodilt kiired, mis on saanud *katoodkiirte* nimetuse. Elektriväljas kalduvad nad sirgjooneliselt teelt kõrvale positiivse pooluse suunas (joon. 2). See näitab, et katoodkiired on negatiivselt laetud. Katoodkiirte uurimine näitas, et nad kujutavad enesest väga suure kiirusega lendavate negatiivselt laetud osakeste voolu. Neid osakesi nimetati *elektronideks.*



Joon. 2. Katoodkiirte hälve elektriväljas.

Teatud tingimustes eralduvad elektronid kõige mitmekesisematest ainetest. Näiteks erituvad need metallide kuumutamisel (*elektronide termoemissioon*). Enamik metalle saadab elektrone välja ultraviolettkiirtega valgustamisel, leelismetallid aga isegi valgustamisel nähtava valguse kiirtega (*fotoefekt*). Elektronid on negatiivse elektri väikseimad osakesed. Elektroni mass on $9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g, mis moodustab 1/1837 osa vesiniku aatomi massist. Elektroni laeng võrdub $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ absoluutse elektrostaatilise laengu ühikuga ehk $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ kuloniga.

Aatomi ehituse teooria edasine arenemine on seotud radioaktiivsuse nähtuse avastamisega. 1896. a. avastas A. Becquerel (1852—1908), et uraaniühendid kiirgavad mingeid nähtamatuid kiiri, mis mõjutavad musta paberisse mähitud fotoplaati.

Marie Curie-Sklodowska (1867—1934) ja Pierre Curie (1859—1906), jätkates Becquerel'i uurimisi, avastasid 1898. a. uraanimaagis kaks uut, väga suure kiirgamisvõimega elementi

[1] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 206—207.

— raadiumi ja polooniumi. Abielupaar Curie tegi kindlaks, et sama omadus on ka teistel Mendelejevi süsteemi seitsmendas perioodis olevatel elementidel (tooriumil, aktiiniumil). Spontaanse kiirgamise nähtust nimetati *radioaktiivsuseks* ja kiirgamisvõimega aineid *radioaktiivseteks*.

Radioaktiivse kiirguse hoolikas uurimine näitas, et ühed radioaktiivsed elemendid saadavad välja α (alfa)-kiiri, teised β (beeta)-kiiri. Mõlema radioaktiivse kiirguse liigiga kaasnevad tavaliselt γ (gamma)-kiired.

Alfakiired kalduvad kõrvale negatiivse pooluse suunas ja kujutavad enesest positiivselt laetud osakeste voolu. Alfaosakese mass võrdub 4 süsinikuühikuga ja tema laengu suurus võrdub elektroni kahekordistatud laenguga. Alfaosakeste liikumise algkiirus on umbes 20 000 km/sek.

Beetakiired kalduvad kõrvale positiivse pooluse suunas ja kujutavad enesest negatiivselt laetud osakeste — elektronide — voolu. Beetaosakesed liiguvad erineva kiirusega 100 000 kuni 300 000 km/sek.

Gammakiired elektriväljas kõrvale ei kaldu. Nad sarnanevad valguskiirtega, kuid erinevalt viimastest omavad nad väga väikest lainepikkust. Gammakiirtel on haruldaselt suur võime läbi tungida mitmesugustest tavaliste valguskiirte jaoks läbitungimatutest ainetest; näiteks tungivad nad läbi kuni 30 cm paksusest raudplaadist.

Radioaktiivse kiirgusega kaasneb ühtede elementide muundumine teisteks. Näiteks raadium, saates välja alfa- ja gammakiiri, muundub väärisgaasiks radoon (Rn).

Niisiis tõestasid uued avastused kaheldamatult, et aatom on liitsüsteem ja koosneb lihtsamatest osadest.

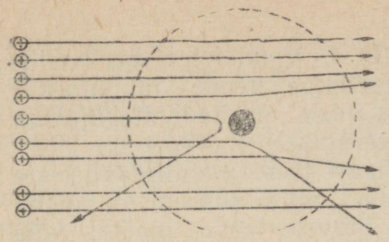
V. I. Lenin ütles, et mitte ainult aatomit, vaid ka elektroni ei saa vaadelda kui tunnetamise viimast piiri. «Elektron,» kirjutas Lenin, «on niisama *ammendamatu* kui aatomgi, loodus on lõpmatu . . .»[1]

Küsimused.

1. Mida kujutavad enesest katoodkiired?
2. Millise osa vesiniku aatomi massist moodustab elektroni mass?
3. Missuguseid kiiri saadavad välja radioaktiivsed ained?
4. Kui suur on alfaosakese mass ja laeng?

§ 22. Aatomi ehituse nukleaarne teooria. Elektronid eralduvad kõige mitmekesisematest ainetest. Sellest järeldati, et nad moodustavad kõikide elementide aatomite koostisosa. Kuna elektronid on laetud negatiivselt, aatom tervikuna aga on elektriliselt

[1] V. I. Lenin. Teosed, 14. kd., lk. 242.



Joon. 3. Alfaosakeste läbiminek aatomi sisemusest.

neutraalne, siis asub nähtavasti aatomi sees positiivselt laetud osa, mis oma laenguga kompenseerib elektronide negatiivse laengu.

Positiivset elektrilaengut kandva aatomiosa avastas inglise teadlane E. Rutherford (1871—1937), uurides nähtust, mida nimetatakse *alfaosakeste hajumiseks*. Rutherford tegi kindlaks, et kui juhtida alfaosakeste kimp õhukesele metallplaadikesele, siis säilitab rõhuv enamus alfaosakesi pärast metallplaadikese läbimist sirgjoonelise lennutee; ainult väike osa alfaosakesi hälbib oma liikumise esialgsest suunast mitmesuguste nurkade all. Üksikutel, väga harvadel juhtudel põrkavad alfaosakesed tagasi (joon. 3). Niisugust järsku muutust mõnede alfaosakeste liikumise suunas võib seletada ainult sellega, et aatomi sees satuvad osakesed niisugusele tuuma koostisosale, millel on samanimeline, s. o. positiivne laeng ja võrdlemisi suur mass. Sellele vaatamata, et alfaosakesed lendavad läbi kolossaalse hulga aatomite, kalduvad neist ainult vähesed sirgjoonelisest teest kõrvale. Sellest järeldub, et positiivset laengut kandval aatomiosal on üliväike maht võrreldes aatomi ruumalaga.

1911. a. esitas Rutherford *aatomi ehituse nukleaarse teooria*. Selle teooria järgi asub aatomi keskel positiivselt laetud tuum, mille ümber tiirlevad elektronid. Aatom on tervikuna elektriliselt neutraalne, sest elektronide summaarne laeng on arvuliselt võrdne tuuma positiivse laenguga. Elektronide mass on väga väike, järelikult on kogu aatomi mass koondunud tuuma. Tuuma mõõtmed on aatomi mõõtmetega võrreldes äärmiselt väiksed. Aatomituumade poolt täidetud ruumala moodustab ainult umbes 10^{-13} aatomite üldruumalast. Siit järeldub, et aatomituumade tihedus on väga suur. Kui oleks võimalik koguda 1 cm^3 aatomituumasid, oleks nende mass ligikaudu 116 milj. t (116 Tg)[1].

Küsimused.

1. Missugused katsed olid aluseks aatomi ehituse nukleaarse teooria loomisel?
2. Milles seisneb aatomi ehituse nukleaarne teooria?
3. Kuhu on praktiliselt koondunud kogu aatomi mass?

[1] SI-süsteemis on kordsete ühikute moodustamiseks soovitatud järgmised eesliited: 10 — deka (da), 10^2 — hekto (h), 10^3 — kilo (k), 10^6 — mega (M), 10^9 — giga (G), 10^{12} — tera (T).
Näide: 1 Tg (üks teragramm) = 10^{12} g.

§ 23. **Aatomituumade laengud ja D. I. Mendelejevi perioodilisusseadus.** Alfaosakeste hajumise uurimine nende läbiminekul õhukestest metallplaadikestest võimaldas saada ettekujutuse aatomituuma positiivse laengu suurusest.

Et alfaosakeste hälbed sirgjoonelisest teest metallplaadikeste läbimisel peavad olema seda tugevamad, mida suurem on tuuma positiivne laeng, siis hälbenurka ja hälvete arvu mõõtes võib orienteeruvalt määrata tuuma positiivse laengu suuruse. See elementaarsetes ühikutes väljendatud suurus osutus lähedaseks elemendi järjenumbrile Mendelejevi süsteemis. Seda kinnitavad inglise teadlaste G. Moseley (1912. a.) ja J. Chadwick'i (1920. a.) uurimised.

Niisiis: Mendelejevi perioodilisuse süsteemis on elemendid paigutatud range järjekindlusega nende aatomituumade laengute kasvamise järjekorras.

Nagu me juba teame, on aatom elektriliselt neutraalne, sest elektronid kompenseerivad aatomituuma positiivse laengu. Järelikult tuumalaengu suurus määrab antud aatomile kuuluvate elektronide üldarvu. Näiteks alumiiniumi järjenumber on 13, järelikult kannab alumiiniumi tuum 13 positiivset laengut, tuuma jõuväljas aga liiguvad 13 elektroni, mis moodustavad aatomi elektronkatte. Aatomituuma positiivse laengu suurus ja järelikult ka ümber tuuma liikuvate elektronide arv kasvab elemendilt elemendile ühe võrra. Need kvantitatiivsed muutused tingivad sügavaid kvalitatiivseid muutusi, mis eraldavad üht keemilist elementi teisest. Sellepärast sõnastatakse nüüdisajal Mendelejevi perioodilisusseadust järgmiselt:

elementide omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomituumade laengutest.

Elementide aatomituumade laengute määramine kinnitas kõikide elementide asetuse õigsust perioodilisuse süsteemis. Näiline vasturääkivus, mis seisnes selles, et mõned väiksema aatommassiga elemendid seisavad suurema aatommassiga elementidest tagapool, langes ära. Näiteks kaalium, mille aatommass on 39,102, seisab tagapool argooni, mille aatommass on 39,948; kaaliumi aatomituuma laeng on 19, argooni aatomituuma laeng aga 18, sellepärast peab kaalium vaatamata väiksemale aatommassile asuma perioodilisuse süsteemis argooni taga.

Füüsikud on kindlaks teinud, et enamik elemente ei koosne ühesugustest aatomitest, vaid erineva massiga aatomite segust.

Ühe ja sama elemendi aatomeid, mis erinevad üksteisest oma massi poolest, nimetatakse isotoopideks.

Ühe elemendi isotoopidel on ühesugune tuumalaeng, sellepärast asuvad nad perioodilisuse süsteemis ühel ja samal kohal. Isotoobi tuuma massi süsinikuühikutes väljendavat täisarvu nimetatakse *massiarvuks*. Aatomituumade kujutamiseks kasuta-

takse vastava elemendi keemilist sümbolit, mille kõrvale kirjutatakse kaks arvu: vasakule üles — massiarv, vasakule alla — järjenumber. Näiteks: $^{7}_{3}Li$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{23}_{11}Na$, $^{27}_{13}Al$, $^{127}_{53}I$. Igal elemendil on püsiv isotoopne koostis.

Perioodilisuse süsteemis märgitud aatommass on elemendi mitmesuguste isotoopide massiarvude keskmine väärtus, võetud nende levikule looduses vastavates protsentuaalsetes suhetes. Näiteks kloor koosneb aatomitest massiga 35 ja 37, kusjuures isotoopide sisaldus on järgmine: 75,4% $^{35}_{17}Cl$ ja 24,6% $^{37}_{17}Cl$. Kloori keskmine aatommass on 35,45. Mõned elemendid koosnevad suuremast arvust isotoopidest. Näiteks ksenoon koosneb 9 isotoobist, tina 10 isotoobist.

On juhtumeid, kus erineva tuumalaenguga aatomitel on ühesugune mass. Näiteks: $^{40}_{18}Ar$, $^{40}_{19}K$ ja $^{40}_{20}Ca$; $^{56}_{24}Cr$ ja $^{56}_{26}Fe$; $^{70}_{30}Zn$ ja $^{70}_{32}Ge$; $^{112}_{48}Cd$ ja $^{112}_{50}Sn$.

Erinevate elementide ühesuguse massiarvuga aatomeid nimetatakse isobaarideks.

Isotoopide olemasolu avastamine võimaldas täpsustada keemilise elemendi mõistet. *Keemiliseks elemendiks nimetatakse* nüüdisajal *ühesuguse tuumalaenguga aatomite liiki.*

Küsimused.

1. Missugune on peamine, elementide omadusi määrav suurus?
2. Missugune suurus määrab aatomituuma elektriväljas liikuvate elektronide üldarvu?
3. Kuidas sõnastatakse nüüdisajal D. I. Mendelejevi perioodilisusseadust?
4. Mis on isotoobid ja isobaarid?
5. Kuidas märgitakse aatomituumasid? Tuua näide.
6. Mis on keemiline element aatomi ehituse teooria seisukohalt?

§ 24. Aatomituumade kunstlik lõhustamine. Aatomituumade koostis. 1919. a. kasutas E. Rutherford esmakordselt aatomituumade kunstlikuks lõhustamiseks radioaktiivse kiirguse juures eralduvate alfaosakeste tohutut kineetilist energiat. Ta pommitas alfaosakestega lämmastiku aatomeid, mille tulemusena toimus aatomituumade muundumine. Ühtede aatomituumade muundumised teisteks toimuvad nn. *tuumareaktsioonidel.* Näiteks protsessi, mis toimub lämmastiku aatomite pommitamisel alfaosakestega, väljendatakse järgmiselt:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He = {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

prooton

Osakeste laengute summa ja masside summa enne ja pärast tuumareaktsiooni on jääv (võttes arvesse massidefekti, vt. § 25). Sellepärast peab osakeste sümbolite juures seisvate ülemiste ja alumiste indeksite summa olema võrrandi vasemas ja paremas osas võrdne.

Toodud tuumareaktsiooni võrrand näitab, et lämmastiku aatomituum $^{14}_{7}N$, põrgates kokku alfaosakesega (heeliumi aatomi tuumaga $^{4}_{2}He$), neelab selle. Tekkinud ebapüsiv aatomituum saadab välja positiivselt laetud osakese — prootoni $^{1}_{1}H$, kusjuures tekib hapniku isotoop $^{17}_{8}O$. Teiste sõnadega, lämmastiku ja heeliumi aatomituumadest tekivad hapniku ja vesiniku aatomituumad.

Hiljem tehti kindlaks, et prootoneid võib eraldada kõige mitmekesisemate elementide aatomituumadest, mille tulemusena toimub keemiliste elementide kunstlik muundumine. Näiteks naatriumi $^{23}_{11}Na$ pommitamisel alfaosakestega tekib magneesiumi $^{26}_{12}Mg$ isotoop ja prooton:

$$^{23}_{11}Na + {}^{4}_{2}He = {}^{26}_{12}Mg + {}^{1}_{1}H$$

1930. a. avastati, et berülliumi pommitamisel alfaosakestega eralduvad erilised, suure läbitungimisvõimega kiired. 1932. a. tegi J. Chadwick kindlaks, et need kiired kujutavad enesest elektriliselt neutraalsete osakeste voolu, mida hiljem nimetati *neutroniteks*. Neutronite väljasaatmise (emiteerimise) protsessi aatomituumade, näiteks berülliumi poolt, võib väljendada võrrandiga:

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He = {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

neutron

Tuumareaktsioonide hoolika uurimise tulemusena esitasid üheaegselt nõukogude füüsik D. D. Ivanenko ja saksa füüsik W. Heisenberg 1932. a. teooria aatomituumade ehituse kohta prootonitest ja neutronitest. Selle teooria kohaselt koosnevad aatomituumad prootonitest ja neutronitest. Mõlemal osakeste liigil, mida nimetatakse üldise nimetusega *nukleonid*, on peaaegu ühesugune mass, mis võrdub ligikaudu 1 süsinikuühikuga. Massiarv näitab antud elemendi aatomituumas sisalduvate nukleonide, s. o. prootonite ja neutronite üldarvu. Näiteks naatriumi aatomituuma massiarv on 23: ta koosneb 11 prootonist ja 12 neutronist.

Prootonil on positiivne laeng, mis suuruse poolest võrdub elektroni laenguga. Kuna neutronid on laenguta, siis on aatomituuma positiivne laeng määratud tuumas leiduvate prootonite arvuga. Naatriumi aatomituuma positiivne laeng on 11, tähendab tuum sisaldab 11 prootonit. Elemendi järjenumber võrdub aatomituuma laenguga. Järelikult võrdub neutronite arv N massiarvu A ja järjenumbri Z vahega:

$$N = A - Z$$

Näiteks magneesiumi aatomituuma massiarv on 24, järjenumber 12; järelikult on neutronite arv:

$$N = A - Z = 24 - 12 = 12$$

Kergetel elementidel on massiarv ligikaudu kaks korda suurem kui järjenumber, s. o. neutronite arv on peaaegu võrdne prootonite arvuga. Järjenumbri kasvamisel neutronite arvu suhe prootonite arvusse suureneb.

Ühesuguse laenguga, kuid erineva massiga aatomituumadel (s. o. isotoopidel) on võrdne arv prootoneid, kuid nad erinevad üksteisest neutronite arvu poolest. Näiteks kloori isotoobil massiarvuga 35 ($^{35}_{17}Cl$) on tuumas 18 neutronit, isotoobil massiarvuga 37 ($^{37}_{17}Cl$) aga 20 neutronit.

Küsimused ja harjutused.

1. Missugustest osakestest koosneb aatomituum? Kui suur on nende osakeste mass? Missugune on nende osakeste ühine nimetus?
2. Millest on tingitud aatomituuma positiivne laeng?
3. Kuidas saab määrata aatomituuma kuuluvate neutronite arvu, kui on teada tuuma laeng ja massiarv?
4. Mitu neutronit kuulub järgmiste aatomituumade koostisesse: $^{39}_{19}K$, $^{79}_{34}Se$, $^{238}_{92}U$?

§ 25. Aatomituumade tekkimisenergia. Aatomituumade ehituse teooria käsitlemisel kerkib küsimus, miks aatomituum ei lagune spontaanselt samanimeliselt laetud prootonite vahel valitsevate tõukejõudude tagajärjel. See on seletatav asjaoluga, et tuumas on kõikide nukleonide vahel erilised tuuma tõmbejõud, mis suuruselt ületavad tõukejõude. Tuumajõud mõjuvad üliväikestes kaugustes — umbes 10^{-13} cm. Võimsate tuumajõudude olemasolu leiab kinnitust selles, et aatomituumade tekkimisel nukleonidest eraldub väga palju energiat. Seda energia hulka saab arvutada *Einsteini võrrandi* abil. 1905. a. näitas A. Einstein (1879—1955) lähtudes relatiivsuse teooriast, et massi ja energia vahel kehtib järgmine seos:

$$E = m \cdot c^2 \text{ ehk } m = \frac{E}{c^2},$$

kus m on mass grammides, E — energia ergides, c — valguse kiirus ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sek).[1]

Väljendades massi ja energia seose seadust, näitab ülaltoodud võrrand, et energia eraldamisega kaasneb antud süsteemi massi vähenemine ja vastupidi, energia neeldumisega kaasneb massi suurenemine. Näiteks heeliumi aatomituum koosneb kahest prootonist ja kahest neutronist. Prootoni mass on 1,00757 süsinikuühikut, neutroni mass 1,00893 süsinikuühikut. Kui nende andmete põhjal arvutada heeliumi aatomituuma mass, osutub see võrdseks 4,03300 süsinikuühikuga:

[1] SI-süsteemi kohaselt on m mass kilogrammides, E — energia džaulides, c — valguse kiirus ($3 \cdot 10^8$ m/sek).

$$
\begin{array}{ll}
+ & \text{kahe prootoni mass } 2 \cdot 1{,}00757 = 2{,}01514 \text{ s. ü.} \\
& \text{kahe neutroni mass } 2 \cdot 1{,}00893 = 2{,}01786 \text{ s. ü.} \\
\hline
& 4{,}03300 \text{ s. ü.}
\end{array}
$$

Tegelikult võrdub heeliumi aatomituuma mass 4,00260 süsinikuühikuga. See on 0,03040 süsinikuühiku võrra väiksem arvutatud suurusest. Järelikult heeliumi aatomituuma tekkimisel prootonitest ja neutronitest leiab aset massi vähenemine, mida nimetatakse *massidefektiks*. On ilmne, et 4 g heeliumi aatomituumade tekkimisel väheneb mass 0,03040 g võrra.

Eralduva energia hulga, mis vastab massi vähenemisele 0,03040 g võrra, arvutame Einsteini valemi järgi:

$$E = m \cdot c^2 = 0{,}03040 (3 \cdot 10^{10})^2 = 2{,}7 \cdot 10^{19} \text{ ergi}$$

Kuna $4{,}19 \cdot 10^{10}$ ergi vastavad 1 kcal, siis

$$E = \frac{2{,}7 \cdot 10^{19}}{4{,}19 \cdot 10^{10}} = 6{,}46 \cdot 10^{8} \text{ kcal (ehk } 2{,}7 \cdot 10^{9} \text{ kJ)}$$

Järelikult ühe grammaatomi heeliumi (4 g) tekkimisel prootonitest ja neutronitest eraldub 646 miljonit kcal ($2{,}7 \cdot 10^9$ kJ) energiat.

Heeliumi aatomituumade süntees vesinikust on Päikese ja teiste tähtede[1] peamiseks energia allikaks. Miljardeid aastaid eksisteerinud Päike ei ole seniajani jahtunud sellepärast, et tema energiavarud pidevalt täienevad heeliumi aatomituumade tekkimisel eralduva soojuse arvel.

Võrrandit $E = m \cdot c^2$ ei või tõlgendada nii, et mass muundub energiaks või vastupidi, energia muundub massiks. Mass ja energia on mateeria omadused: mass on inertsi mõõt, energia — mateeria liikumise mõõt, ja nad ei muundu teineteiseks. Toodud võrrand näitab, et antud süsteemi massi muutusega kaasneb tingimata energia muutus. Seega mass ja energia — liikuva mateeria lahutamatud omadused — on pidevas seoses. See tähendab, et on sügav seos ka kogu nüüdisaegse loodusteaduse põhiliste, fundamentaalsete seaduste vahel — massi jäävuse seaduse ning energia jäävuse ja muundumise seaduse vahel.

§ 26. Bohri teooria. E. Rutherfordi poolt esitatud aatomi ehituse nukleaarne teooria levis laialt. Kuid uurijad sattusid mitmetele printsipiaalsetele raskustele. Rutherfordi teooria järgi liiguvad elektronid tuuma ümber nagu planeedid Päikese ümber. Kuid vastavalt klassikalise elektrodünaamika seadustele peaksid elektronid liikumisel pidevalt kaotama energiat kiirgamise näol. Selle tulemusena elektronide liikumine aeglustuks ja järkjärgult tuumale lähenedes nad lõpuks langeksid sellele. Pealegi peab elektroni tiirleval liikumisel olema valguse kiirgusel sagedus, mis võrdub elektroni tiirlemise sagedusega orbiidil. Sellepärast peaks kiiratud valgus sel määral, kuidas elektron läheneb tuumale, pidevalt muutma oma sagedust ja andma pideva spektri. Faktid aga räägivad nende tuletuste vastu.

Juba XIX sajandi 60-ndatel aastatel tehti kindlaks, et hõõguva gaasi või auru poolt välja saadetud valguse lahutamisel saadakse antud aine jaoks iseloomulik spekter, mis koosneb

[1] Heeliumi tekkimise protsess vesinikust ei toimu tähtede sisemuses vahetult, vaid mitme vahepealse staadiumi kaudu.

reast mitmevärvilistest joontest. Teiste sõnadega, tekib mitte pidev, vaid nn. joonspekter. Järelikult ei suutnud Rutherfordi teooria seletada ei aatomi püsivust ega joonspektri esinemist.

1913. a. arendas taani teadlane N. Bohr aatomi ehituse teooriat M. Plancki kvantide teooria alusel. Kvantide teooria olemus seisneb järgmises. Kiirgusenergia eraldub ja neeldub mitte pideva vooluna, vaid üksikute annustena — energiakvantidena. Energiakvandi E suurus on võrdeline kiirguse sagedusega ν:

$$E = h \cdot \nu,$$

kus h on Plancki konstant, mis võrdub $6{,}6 \cdot 10^{-27}$ erg · sek[1]; teda nimetatakse mõjukvandiks.

Lähtudes kvantide teooriast põhjendas Bohr teoreetiliselt kõigist aatomeist kõige lihtsama — vesiniku aatomi mudeli. Oma teooria aluseks pani Bohr järgmised postulaadid.

Elektron ei või liikuda aatomituuma ümber mistahes orbiitidel, vaid ainult täiesti kindlatel, lubatud orbiitidel. Kui elektron liigub neil orbiitidel, siis aatom ei kiirga energiat; energia kiirgamine ja neeldumine toimub elektroni üleminekul ühelt orbiidilt teisele. Elektroni üleminekul muutub kiirgusenergia annustena ehk kvantidena, milledest igale vastab kindel sagedus:

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu_1; \quad E_2 - E_0 = h \cdot \nu_2; \quad E_3 - E_0 = h \cdot \nu_3 \text{ jne.}$$

Elektroni olekule igal statsionaarsel orbiidil vastab aatomi kindel energiavaru. Kui elektron liigub esimesel orbiidil, on tema seose tugevus tuumaga maksimaalne ja energiavaru minimaalne. Aatomi niisugust olekut nimetatakse *normaalseks*. Kui lisada aatomile energiat, näiteks keha valgustada, siis läheb elektron üle mõnele kaugematest orbiitidest, kusjuures väheneb tema seose tugevus tuumaga, aatomi energiavaru aga suureneb. Niisugust aatomi olekut nimetatakse *ergastatuks*. Ergastatud olekus püsib aatom ainult miljondiku osa sekundist, mispeale elektron pöördub jälle tagasi lähteorbiidile.

Elektroni üleminekuga kaugemalt orbiidilt lähemale käib kaasas kiirgusenergia kvandi eraldumine:

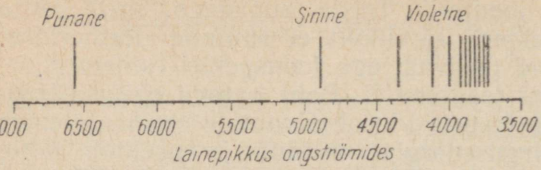
$$E_l - E_a = \varepsilon = h\nu$$

Siit

$$\nu = \frac{E_l - E_a}{h} = \frac{E_l}{h} - \frac{E_a}{h},$$

kus E_a ja E_l on aatomi algenergia enne elektroni üleminekut ja lõppenergia pärast elektroni üleminekut.

[1] Plancki konstandi arvuline väärtus SI-süsteemis on $6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J/sek (1 erg $= 10^{-7}$ J).



Joon. 4. Vesiniku nähtav spekter (Balmeri seeria).

Matemaatiliste võtetega, mis siin ära jätame, saab selle valemi ümber kujundada Bohri valemiks:

$$\nu = 3{,}3 \cdot 10^{15} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n^2} \right] \text{sek}^{-1}$$

lähem kaugem

Kasutades seda valemit, arvutas Bohr kiirguste võnkesagedused elektroni üleminekul mingilt kaugemalt orbiidilt lähemale. Andmed langesid ühte võnkesageduste väärtustega, mis olid vesiniku spektri nähtava osa joonte jaoks katselisel teel leitud.

Joonisel 4 on kujutatud vesiniku nähtav spekter, mis koosneb Balmeri seeria joontest. Jooned vastavad erineva pikkusega ja järelikult erineva võnkesagedusega lainetele.

1885. a. leidis šveitsi füüsik J. J. Balmer empiiriliselt, vastavate joonte lainepikkuste mõõtmiste alusel, et see järjestikkus joonte asetuses allub kindlale seaduspärasusele, mida võib matemaatiliselt väljendada järgmiselt:

$$\nu = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \text{sek}^{-1},$$

kus R on konstant, mis võrdub $3{,}3 \cdot 10^{15}$; n — täisarv alates 3-st, s. o. 3, 4, 5 jne.

On selge, et Balmeri empiiriliselt leitud valem on Bohri valemi erijuht.

Bohr andis vesiniku spektri tekkimise mehhanismile järgmise seletuse. Aatomi ergastamisel ja elektroni üleminekul esimeselt statsionaarselt orbiidilt mistahes kaugemale orbiidile ja tagasitulekul lähteorbiidile tekib seeria kiirgusi, spektris aga seeria jooni. See seeria vastab nähtamatutele ultraviolettkiirtele. Elektroni üleminek teiselt statsionaarselt orbiidilt mistahes kaugemale orbiidile koos tema tagasitulekuga lähteorbiidile annab seeria jooni, mis vastavad spektri nähtavatele joontele. Elektroni üleminekul kolmandalt statsionaarselt orbiidilt mistahes kaugemale orbiidile ja tagasitulekul lähteorbiidile tekib spektris kolmas seeria jooni, mis vastab nähtamatutele infrapunastele kiirtele.

Peale nende kolme varem avastatud joonteseeria vesiniku spektris ennustas Bohr oma teooria põhjal veel kahe seeria olemasolu, mis avastati hiljem. Seega seostas Bohr oma teoorias väga edukalt aatomi nukleaarse mudeli vesiniku joonspektriga.

Küsimused.

1. Missugune seos on energiakvandi suuruse ja kiirguse sageduse vahel?
2. Milles seisnevad Bohri postulaadid?
3. Missugust aatomi olekut nimetatakse normaalseks ja missugust ergastatuks?
4. Kuidas võib seletada vesiniku optilise spektri tekkimist?

§ 27. Aatomite elektronkatted. Aatomi ehituse edasised uurimised näitasid, et elektronil on kahesugune iseloom. Tema käitumises esinevad nii osakese kui ka laine omadused. Sellepärast ei saa elektroni liikumist kirjeldada kui liikumist mööda trajektoori.

Kaasaegne kvantide mehaanikal (laine mehaanikal) põhinev aatomi ehituse teooria kujutab elektroni käitumist aatomis väga keerukana. Elektron on teatud massiga osake, mis liigub suure kiirusega. Samal ajal on elektronil ka laine omadused: ta liigub kogu aatomi ruumalas ja võib olla aatomi tuuma ümbritseva ruumi mistahes osas.

Suuruseks, mis iseloomustab elektroni olekut aatomis, on tema energia. Elektroni energia suurust määrab täisarv n, mille väärtus võib olla 1, 2, 3, 4 jne., ja mida nimetatakse *peakvantarvuks*. Vastavalt peakvantarvude väärtusele eristatakse 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7. jne. energianivood, mida nimetatakse samuti *kvantkihtideks* ja mida mõnikord märgitakse tähtedega K, L, M, N, O, P, Q. Ühe ja sama kvantkihi elektronidel on aatomis energiavaru ligikaudu ühesugune; sel juhul öeldakse, et elektronid on ühel ja samal *energeetilisel nivool*.

Energeetilised nivood jagatakse alanivoodeks, mida tavaliselt märgitakse ladina tähtedega: s — esimene, s. o. tuumale kõige lähem alanivoo igas energeetilises nivoos; p — teine alanivoo; d — kolmas alanivoo; f — neljas alanivoo. Alanivoode arv võrdub nivoo numbriga. Esimesele energeetilisele nivoole vastab üks alanivoo s, teisel energeetilisel nivool on kaks alanivood: s ja p; kolmandal nivool on kolm alanivood: s, p ja d; neljandal — neli alanivood: s, p, d ja f.

Erinevust antud energeetilise nivoo erinevatesse alanivoodesse kuuluvate elektronide energeetilises olekus iseloomustab niinimetatud *kõrvalkvantarv* (*orbitaalne kvantarv*), mida tähistatakse tähega l. Kõrvalkvantarv võib omada väärtusi, mis on ühe võrra väiksemad kui peakvantarvul: $l=n-1$, s. o. 0, 1, 2, 3.[1]

Sama alataseme elektronid erinevad samuti energeetiliste olekute poolest. Antud alataseme võimalikkude energeetiliste olekute arvu määrab $2l+1$-ga võrduva *magnetkvantarvu* m_l väärtuste hulk. Järelikult võrdub olekute arv s-alanivoo puhul ühega, p-alanivoo puhul kolmega, d-alanivoo puhul viiega, f-alanivoo puhul seitsmega.

[1] Kõrvalkvantarv võib peakvantarvu n puhul omada kõiki täisarvulisi väärtusi nullist kuni väärtuseni $n-1$. *Tõlk.*

Tartu Ülikooli RAAMATUKOGU

Igal elektronil on peale tiirlemise tuumaväljas ka veel pöörlev liikumine. Sellest tingitud efekti iseloomustab neljas — *spinni kvantarv* m_s. Lihtsustatult võib spinni seletada kui elektroni pöörlemist oma telje ümber, millel võib olla kaks vastassuunda: kellaosuti suunas ja kellaosutile vastassuunas. Järelikult spinni olemasolu kahekordistab elektroni energeetiliste olekute mitmekesisust. Seega *aatomis iseloomustavad iga elektroni neli kvantarvu.*

Uurides paljuelektroniliste aatomite spektreid, tegi šveitsi füüsik W. Pauli (1927. a.) kindlaks, et *ühes ja samas aatomis ei saa olla kahte elektroni, millel kõik neli kvantarvu oleksid ühesuguse väärtusega.* See reegel on tuntud *Pauli printsiibi* nime all.

Elektroni asetust aatomis on kombeks väljendada järgmisel viisil. Kõigepealt märgitakse kvantkihi number, siis tähega alanivoo ja tähest paremal üleval elektronide arv antud alanivool. Näiteks märge $3d^8$ tähendab: 8 elektroni on kolmanda energeetilise nivoo *d*-alanivool; $5f^{12}$ tähendab: 12 elektroni viienda energeetilise nivoo *f*-alanivool.

Kuna spinnile vastav kvantarv võib omada kaks väärtust, siis on igal alanivool asuvate elektronide maksimaalne arv järgmine:

s-alanivoo — 2 elektroni (s^2);
p-alanivoo — 6 elektroni (p^6);
d-alanivoo — 10 elektroni (d^{10});
f-alanivoo — 14 elektroni (f^{14}).

Maksimaalselt võimalik elektronide arv esimeses neljas kvantkihis on antud tabelis 2.

Tabel 2

Nivoo	Alanivoo	Maksimaalne elektronide arv	
		alanivool	kvantkihis (energeetilisel nivool)
1	1*s*	2	2
2	2*s*	2	8
	2*p*	6	
3	3*s*	2	18
	3*p*	6	
	3*d*	10	
4	4*s*	2	32
	4*p*	6	
	4*d*	10	
	4*f*	14	

Praegusel ajal tuntud elementide aatomite kvantkihtides ei sisaldu üheski rohkem kui 32 elektroni.

Maksimaalselt võimaliku elektronide arvu z igas kvantkihis määrab valem

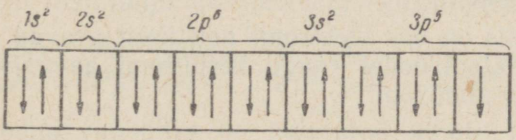
$$z = 2n^2,$$

kus n on kvantkihi number.

Kui elektronid aatomis asuvad mitmes kvantkihis, siis ei või välises kihis olla enam kui 8 elektroni (s^2p^6) ja eelviimases mitte enam kui 18 elektroni ($s^2p^6d^{10}$).

Elektronide asetust aatomite energeetilistes nivoodes ja alanivoodes väljendatakse niinimetatud *elektroniliste valemite* näol. Näiteks perioodilisuse süsteemis 11-ndal kohal seisva naatriumi aatomi elektroniline valem on järgmine: $1s^22s^22p^63s^1$. See valem näitab, et esimeses kvantkihis on kaks s-elektroni ($1s^2$), teises kaks s-elektroni ($2s^2$) ja kuus p-elektroni ($2p^6$), kolmandas üks s-elektron ($3s^1$).

Aatomite elektronkatete struktuuri kujutatakse sageli *energeetiliste rakukeste* abil. Energeetilise rakukese mõiste vastab elektroni energeetilise oleku mõistele, mida iseloomustavad kvantarvud n, l, m_l. Iga rakukest kujutatakse ruudukesena ja elektroni rakukese sees noolena. Pauli seadusele vastavalt võib igas rakukeses olla kas üks või kaks elektroni. Viimasel juhul peavad elektronidel olema vastupidised spinnid. Seda märgitakse noolte vastupidise suunaga. Näitena kujutame rakukeste abil kloori aatomi elektronkatte struktuuri:

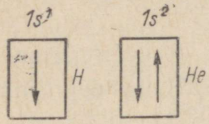


Küsimused.

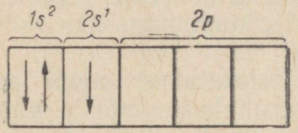
1. Missugused kvantarvud iseloomustavad elektroni olekut aatomis?
2. Mitu alanivood on a) kolmandal energeetilisel nivool, b) neljandal energeetilisel nivool? Kuidas tähistatakse neid alanivoosid?
3. Missugune on maksimaalne elektronide arv a) s-, p-, d- ja f-alanivoodel, b) neljal esimesel energeetilisel nivool?
4. Kuidas sõnastatakse Pauli printsiipi?
5. Kui suur on maksimaalne elektronide arv
   a) välises kvantkihis, b) eelviimases kvantkihis?

§ 28. Aatomite ehitus ja elementide perioodilisuse süsteem. Erinevate elementide aatomite elektronkatete moodustumisel asetub järjekordne elektron vabale, kõige väiksema energiaga alanivoole. See tähendab, et enne täituvad esimese energeetilise nivoo alanivood, siis teise, kolmanda jne.

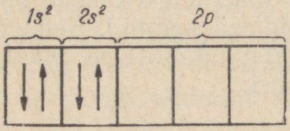
Esimene periood. Perioodilisuse süsteemi esimesel elemendil — vesinikul — on üks elektron, mis normaalses olekus võib asuda ainult esimese energeetilise nivoo *s*-alanivool. Heeliumi (nr. 2) aatomis on kaks elektroni, mis täidavad *s*-alanivoo ja omavad vastassuunalisi spinne.



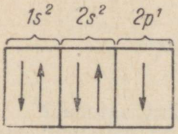
Teine periood. Liitiumi (nr. 3) aatomis on kolm elektroni; kaks neist on esimesel energeetilisel nivool (nagu heeliumi aatomiski) ja kolmas järgmise energeetilise nivoo *s*-alanivool:



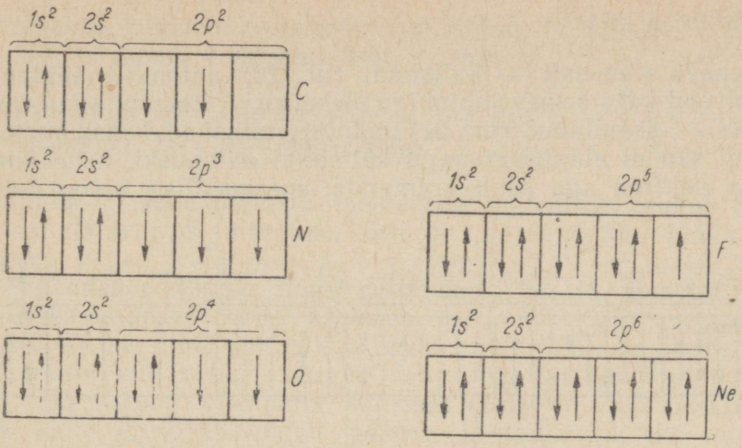
Berülliumi (nr. 4) aatomis asuvad kaks elektroni esimese nivoo *s*-alanivool ja teised kaks teise nivoo *s*-alanivool:



Boori (nr. 5) aatomis on viis elektroni; neli neist asuvad esimese ja teise nivoo *s*-alanivoodel (nagu berülliumi aatomiski), viies aga teise nivoo *p*-alanivool:



Boori aatomist suurema tuumalaenguga ja suurema elektronide arvuga elementide aatomites, s. o. süsiniku, lämmastiku, hapniku, fluori ja neooni aatomites täitub järk-järgult *p*-alanivoo. See alanivoo jaguneb kolmeks olekuks, igaühes neist võib olla kaks elektroni. Alanivoo piirides paigutuvad elektronid esialgu energeetilises rakukeses ainult ühekaupa. Kui antud alanivoo kõik rakukesed on niiviisi täidetud, lisandub igasse rakukesesse teine elektron. Toome süsiniku, lämmastiku, hapniku, fluori ja neooni elektronilised valemid ja samuti energeetiliste rakukeste täitumise nende elementide aatomites:



Teises kvantkihis võib olla 8 elektroni (s^2p^6). Elementide arv teises perioodis on samuti kaheksa.

Kolmas periood. Naatriumi (nr. 11) aatomis täidavad kümme elektroni esimese ja teise energeetilise nivoo, üheteistkümnes aga on kolmanda energeetilise nivoo *s*-elektroniks. Magneesiumi aatomis ilmub 3*s*-alanivoole teine elektron (vastupidise spinniga). Magneesiumile järgnevate elementide — alumiiniumi, räni, fosfori, väävli, kloori ja argooni aatomites täitub elektronidega kolmanda energeetilise nivoo *p*-alanivoo. Täitumine toimub samal viisil nagu teise perioodi elementide aatomites:

$_{11}Na \ldots 3s^1$, $_{12}Mg \ldots 3s^2$, $_{13}Al \ldots 3s^2p^1$, $_{14}Si \ldots 3s^2p^2$, $_{15}P \ldots 3s^2p^3$, $_{16}S \ldots 3s^2p^4$, $_{17}Cl \ldots 3s^2p^5$, $_{18}Ar \ldots 3s^2p^6$.

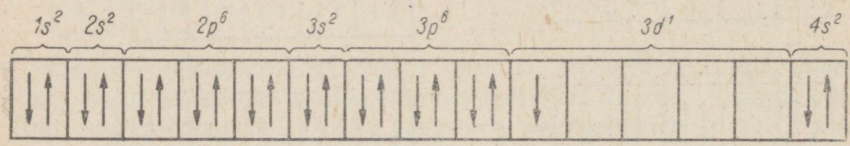
(Toodud valemites on kujutatud ainult kolmanda energeetilise nivoo struktuur.)

Kolmanda energeetilise nivoo *s*- ja *p*-alanivood täitvale kaheksale elektronile vastavad kolmanda perioodi kaheksa elementi.

Neljas periood. Suurte perioodide elementide aatomites toimub elektronkatete formeerumine keerukamalt kui väikeste perioodide elementide aatomites. See on tingitud asjaolust, et suurte perioodide elementide aatomites on antud energeetilise nivoo *s*-alanivoo energia väiksem kui eelneva nivoo *d*-alanivoo. Sellepärast täitub neljanda perioodi elementidel enne alanivoo 4*s* ja siis 3*d*. Nii on kaaliumi (nr. 19) aatomi kaheksateistkümne elektroni olek analoogiline argooni aatomi elektronide olekuga, üheksateistkümnes elektron aga asub neljanda nivoo *s*-alanivool, kuigi kolmanda nivoo *d*-alanivoo jääb täitmata. Kaaliumi aatomi elektronkatte struktuur on:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

Järgneva elemendi — kaltsiumi (nr. 20) aatomites täidavad 4*s*-alanivood kaks erineva spinniga elektroni. Kaltsiumile järgneva elemendi — skandiumi (nr. 21) aatomis täidavad kakskümmend elektroni samad alanivood nagu kaltsiumi aatomiski, kahekümne esimene elektron aga asub kolmanda energeetilise nivoo *d*-alanivoos.



Perioodilisuse süsteemis pärast skandiumi asuvate elementide aatomites kasvab tuumalaengu suurenedes järk-järgult elektronide arv 3*d*-alanivool seni, kuni see ulatub kümneni.[1] Algul täitub igaüks viiest *d*-olekust ühe elektroniga, siis aga teisega. Elemendid, mille aatomites täitub *d*-alanivoo, asuvad perioodilisuse süsteemis I—VII rühma kõrvalalarühmades ja VIII rühmas. Niisuguste elementide arv igas lõpetatud suures perioodis võrdub maksimaalse elektronide arvuga *d*-alanivoos, s. o. kümnega.

Vase (nr. 29) aatomis on kolmas energeetiline nivoo tervenisti täidetud, alanivool 4*s* on üks elektron. Tsingi (nr. 30) aatomis on 4*s*-alanivool kaks elektroni. Kõikide järgnevate elementide aatomites, krüptoon (nr. 36) kaasa arvatud, asuvad elektronid 4*p*-alanivoole samuti kui teise ja kolmanda perioodi elementide aatomiteski.

Väärisgaasi krüptooniga lõpeb neljas periood, millesse kuulub 18 elementi. Krüptooni aatomi elektronikihi struktuur

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

näitab, et alanivood 4*d* ja 4*f* jäid neljanda perioodi elementide aatomites täitmata.

Viies periood. Energeetiliste nivoode elektronidega täitumine toimub viienda perioodi elementide aatomites samas järjestuses nagu neljanda perioodi aatomiteski. Rubiidiumi (nr. 37) aatomis algab viienda energeetilise nivoo formeerumine: *s*-alanivool on üks elektron. Strontsiumi (nr. 38) aatomis on 5*s*-alanivool kaks elektroni vastupidiste spinnidega. Alates ütriumist (nr. 39) täitub neljanda energeetilise nivoo *d*-alanivoo, peale selle täitub 5*p*-alanivoo.

[1] Kuni toimub 3*d*-alanivoo täitumine, jääb neljanda kvantkihi struktuur ($4s^2$) kas muutumatuks või läheb üks kahest 4*s*-alanivoo elektronist üle alanivoole 3*d* (kroomi ja vase aatomites).

Viienda perioodi esimese (rubiidium) ja viimase (ksenoon, nr. 54) elemendi elektronilistest valemitest

rubiidium $1s^2 \ldots 4s^2 4p^6 5s^1$
ksenoon $1s^2 \ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

on näha, et selle perioodi elementide aatomites toimub 5*s*-, 4*d*- ja 5*p*-alanivoode täitumine, 5*d*- ja 5*f*-alanivood jäävad täitmata.

Viiendas perioodis, nagu neljandaski, on 18 elementi.

Kuues periood. Kuuenda perioodi kahe esimese elemendi — tseesiumi (nr. 55) ja baariumi (nr. 56) aatomites asuvad elektronid uue välise energeetilise nivoo *s*-alanivoole. Lantaani (nr. 57) aatomi viiekümne seitsmes elektron asub 5*d*-alanivool. Siis selle nivoo täitumine peatub ja lantaniidideks nimetatud elementide (nr. 58—71) aatomites täidavad elektronid sügavat 4*f*-alanivood. Alanivoole *f* asuvad 14 elektroni, mis vastab lantaniidide 14 elemendile. Pärast 4*f*-alanivoo täitmist asuvad elektronid 5*d*- ja seejärel 6*p*-alanivoole. 32 elemendist koosnev kuues periood lõpeb väärisgaasi radooniga (nr. 86). Kuuenda perioodi esimese ja viimase elemendi aatomite elektronilised valemid on:

tseesium $1s^2 \ldots 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$
radoon $1s^2 \ldots 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Kuuenda perioodi elementide aatomites täituvad 6*s*-, 4*f*-, 5*d*- ja 6*p*-alanivood, alanivood 5*f*, 6*d* ja 6*f* jäävad vabaks.

Seitsmes periood. Seitsmenda perioodi elementide aatomite energeetiliste nivoode elektronidega täitumine toimub samas järjestuses nagu kuuenda perioodi elementide aatomiteski. Frantsiumil (nr. 87) ja raadiumil (nr. 88) täitub elektronidega 7*s*-alanivoo. Edasi, 89. elektron asub aktiiniumi (nr. 89) aatomi 6*d*-alanivoole. Aktiiniumi järel seisvate, aktiniidideks nimetatud elementide (nr. 90—103) aatomites täitub 5*f*-alanivoo.

Energeetiliste nivoode ja alanivoode elektronidega täitumine toimub järgneva energiaskaala kohaselt:

$$1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow$$
$$\rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6.$$

Esitatust on selge, et D. I. Mendelejevi elementide perioodilisuse süsteem peegeldab elementide energeetiliste nivoode (kvantkihtide) elektronidega täitumise järjekorda.

Olenevalt sellest, missugusele alanivoole ilmub järgmine elektron, jagatakse kõik elemendid 4 perre: *s*-pere — vesinik, heelium ja I ja II rühma peaalarühmade elemendid; *p*-pere — III—VII rühma peaalarühmade elemendid, samuti väärisgaasid peale heeliumi; *d*-pere — I — VIII rühma kõrvalalarühma elemendid; *f*-pere — lantaniidid ja aktiniidid.

Näide 1. Väljendada elektronilise valemiga 3. perioodi VI rühmas asuva elemendi aatomi struktuur. Missugusesse elektronilisse perre see element kuulub?

Lahendus. Element asub 3. perioodis, järelikult tema elektronid paiknevad kolmes kvantkihis: esimeses kihis on kaks (s^2), teises — kaheksa (s^2p^6) ja kolmandas — kuus; neist kaks on *s*-alanivool ja neli *p*-alanivool. Elektroniline valem:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Et viimasena täitub *p*-alanivoo, siis kuulub element *p*-perre.

Näide 2. Kuidas jaotuvad elektronid energeetilistes nivoodes ja alanivoodes elemendi aatomis järjenumbriga 25? Missugusesse elektronilisesse perre kuulub see element?

Lahendus. 25 elektroni antud elemendi aatomis paigutuvad nii: kaks — alanivool 1*s*, kaheksa — alanivoodel 2*s* ja 2*p*, kaheksa — alanivoodel 3*s* ja 3*p*, ülejäänud seitsmest elektronist täidavad kaks alanivoo 4*s* ja viis alanivoo 3*d*. Viimasena täitub *d*-alanivoo, sellepärast kuulub element *d*-perre.

Näide 3. Koostada järjenumbrit 22 kandva elemendi elektroniline valem. Määrata elemendi asukoht perioodilisuse süsteemis ja näidata, missugusesse elektronilisse perre ta kuulub.

Lahendus. Kasutades energiaskaalat, koostame elektronilise valemi:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$$

Elektronid asuvad neljal energeetilisel nivool, järelikult kuulub element neljandasse perioodi. Viimane elektron asub *d*-alanivool. See tähendab, et element kuulub *d*-perre.

Kuna viimase kvantkihi *s*-alanivoo ja eelviimase kvantkihi *d*-alanivoo elektronide üldarv võrdub neljaga, kuulub otsitav element perioodilisuse süsteemi neljanda rühma kõrvalalarühma.

Üksikutel juhtudel erineb energiaskaala abil koostatud elektroniline valem teatud määral tegelikust. Näiteks kroomi (nr. 24) elektroniline valem, mis on koostatud energiaskaala alusel, näeb välja nii:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$$

Kuid tegelikult on kroomi elektroniline valem järgmine:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$$

See on seletatav neljanda kvantkihi ühe *s*-elektroni «hüppega» kolmanda kihi *d*-alanivoole.

Analoogilist nähtust täheldatakse nioobiumi, molübdeeni ja mõnede teiste elementide aatomites.

Valemites, mis kujutavad elektronide jaotust aatomites, ei märgita sageli alanivoosid, vaid ainult elektronide arvu igal energeetilisel nivool. Näiteks: $_{11}$Na — 2, 8, 1; $_{13}$Al — 2, 8, 3; $_{25}$Mn — 2, 8, 13, 2; $_{53}$I — 2, 8, 18, 18, 7; $_{88}$Ra — 2, 8, 18, 32, 18, 8, 2.

Küsimused.

1. Mitu elektroni on iga perioodi alguses ja lõpus seisvate elementide aatomite välisel energeetilisel nivool? Milliseid alanivoosid need elektronid täidavad?
2. Missugustes perioodilisuse süsteemi rühmades ja alarühmades asuvad a) *s*-elemendid, b) *p*-elemendid?
3. Missugusesse perre kuuluvad kõrvalalarühmade elemendid? Kuidas nimetatakse *f*-pere elemente?
4. Kirjutada elektronilised valemid elementidele, mille järjenumbrid on: a) 20, b) 28, c) 34.

§ 29. Aatomite elektronkatete ehitus ja elementide keemilised omadused. Aatomituumast kõige kaugemal olevad elektronid võivad keemiliste reaktsioonide puhul osa võtta sideme moodustamisest antud aatomi ja teiste aatomite vahel. Niisuguseid elektrone nimetatakse *valentselektronideks*. Tavaliselt nende arv *võrdub* selle *rühma numbriga,* milles element asub. Peaalarühmade elementide aatomites asuvad kõik valentselektronid välises kvantkihis. Kõrvalalarühmade elementide aatomid sisaldavad välises kvantkihis kas ühe või kaks elektroni. Ülejäänud valentselektronid, mille arv võrdub rühma numbri ja väliselektronide hulga vahega, asuvad eelviimases kvantkihis.

Osakesi, mis tekivad aatomite poolt elektronide loovutamise või omastamise tulemusena, nimetatakse *ioonideks*. Elektronide loovutamisel aatomite poolt tekivad positiivselt laetud ioonid: tuuma positiivne laeng ületab ülejäänud elektronide summaarse negatiivse laengu; seejuures ilmneb loovutatud elektronide arvuga võrduv positiivne valents. Elektrone liitnud aatomid, vastupidi, muutuvad negatiivselt laetud ioonideks; seejuures ilmneb liidetud elektronide arvuga võrduv negatiivne valents.

Ioonide tekkimist võib väljendada järgmiste võrranditega:

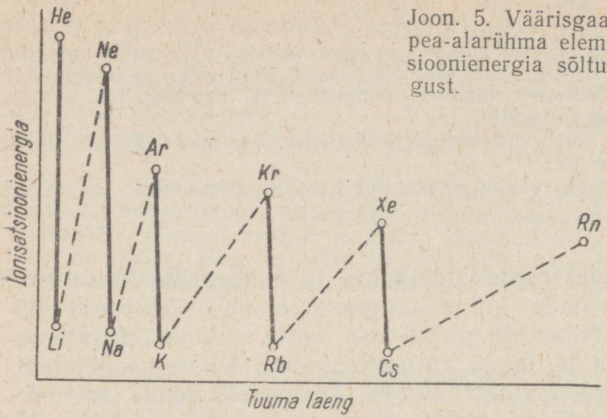
$A - ne = A^{n+}$ positiivselt laetud ioon (valents võrdub $n+$);

$B + ne = B^{n-}$ negatiivselt laetud ioon (valents võrdub $n-$),

kus A ja B on elementide aatomid, mis loovutavad või liidavad elektrone; n — loovutatud või liidetud elektronide arv; e — elektron.

Enamikul metallidest on aatomite välises kvantkihis 1, 2 või 3 elektroni. Mittemetallide aatomitel on väliskihis 4 kuni 7 elektroni. Erandiks on boor, mille aatomi väliskihis on ainult 3 elektroni. Metallide aatomeid iseloomustab elektronide loovutamine. Mittemetallide aatomitel on võime elektrone omastada.

Elektronide loovutamise kui ka liitmisega aatomite poolt kaasneb energeetiline efekt. Energia hulka, mida tuleb kulutada, et elektroni aatomist eraldada ja tuuma mõjusfäärist kõrvaldada, nimetatakse *ionisatsioonienergiaks*. Erinevate elementide ionisatsioonienergia on erineva väärtusega. Kõige suurem ionisatsioonienergia on väärisgaaside aatomitel, kõige väiksem — leelismetallide aatomitel (joonis 5).



Joon. 5. Väärisgaaside ja esimese rühma pea-alarühma elementide aatomite ionisatsioonienergia sõltuvus aatomituuma laengust.

Ionisatsioonienergia suurus oleneb peamiselt tuuma laengust ja aatomi raadiusest, mis näitab kaugust tuumast kuni kõige kaugema elektronini väliskihis. Mida suurem on aatomi raadius, seda nõrgemini tõmbab tuum elektroni ligi ja järelikult seda väiksem on ionisatsioonienergia, s. t. seda vähem energiat tuleb kulutada elektroni eemaldamiseks ja aatomi muutmiseks positiivselt laetud iooniks. Sellepärast *võib ionisatsioonienergia olla elemendi metalliliste omaduste mõõduks. Elemendi mittemetalliliste omaduste mõõduks võib olla afiinsus elektroni suhtes,* s. o. energia, mis eraldub elektroni omastamisel aatomi poolt, mille tagajärjel tekib negatiivselt laetud ioon. Selle energia väärtust nagu ionisatsioonienergia väärtustki väljendatakse kcal/g-aatomiga (või kJ/g-aatomiga). On selge, et aatomi raadiuse vähenedes suureneb nii afiinsus elektroni suhtes kui ka ionisatsioonienergia.

Elementide jagamine metallideks ja mittemetallideks on teatud määral tinglik, sest looduses ei ole järske piire. Elemendi metalliliste omaduste tugevnemisel nõrgenevad tema mittemetallilised omadused ja vastupidi.

On tavaks iseloomustada elemente *elektronegatiivsusega,* s. o. ionisatsioonienergia ja afiinsuse elektroni suhtes väärtuste aritmeetilise summaga. Näiteks fluori ionisatsioonienergia on 415 kcal/g-aatomit (1739 kJ/g-aatomit) ja afiinsus elektroni suhtes 95 kcal/g-aatomit (398 kJ/g-aatomit). Järelikult elektronegatiivsus on:

415+95=510 kcal/g-aatomit (2137 kJ/g-aatomit). Liitiumi elektronegatiivsus võrdub 123+5=128 kcal/g-aatomiga (536 kJ/g-aatomiga).

Mida suurem on elemendi elektronegatiivsus, seda tugevamini väljenduvad elemendi mittemetallilised omadused. Mida väiksem on elektronegatiivsus, seda tugevamini on elemendil väljendunud metallilised omadused.

Elektronegatiivsuse ühikuks on võetud liitiumi elektronegatiivsus. Teiste elementide elektronegatiivsust väljendatakse suhtelistes ühikutes (tabel 3).

Tabel 3

Li — 1,0	Be — 1,5	B — 2	C — 2,5	N — 3	O — 3,5	F — 4
Na — 0,9	Mg — 1,2	Al — 1,5	Si — 1,8	P — 2,1	S — 2,5	Cl — 3
K — 0,8	Ca — 1,0	Sc — 1,3	Ge — 1,7	As — 2	Se — 2,4	Br — 2,8
Rb — 0,8	Sr — 1,0	Y — 1,3	Sn — 1,7	Sb — 1,8	Te — 2,1	I — 2,4
Cs — 0,7	Ba — 0,9		Pb — 1,6			

Küsimused.

1. Missugused elemendid kuuluvad a) metallide, b) mittemetallide hulka?
2. Mida nimetatakse ionisatsioonienergiaks? Millest sõltub peamiselt tema väärtus?
3. Mis on afiinsus elektroni suhtes? Missugune olenevus on afiinsusel elektroni suhtes ja aatomi raadiuse suurusel?
4. Mida nimetatakse elemendi elektronegatiivsuseks?

§ 30. Elementide omaduste perioodiline kordumine. Elementide keemilised omadused on tingitud nende aatomite elektronkatete ehitusest. Elementidel, mille aatomitel on analoogiline elektronide konfiguratsioon, on ka sarnased omadused. Siit järgneb, et *elementide omaduste perioodiline kordumine on tingitud elektronide analoogiliste rühmituste perioodilisest kordumisest;* ühe või teise omaduse tugevnemine on seoses aatomi raadiuse muutumisega, kuna selle suurus määrab elektronide ja tuuma vastastikuse mõju energia.

Näitena toome I rühma pea-alarühma elementide elektronide asetuse kihtides, ionisatsioonienergia ja aatomite raadiuste suurused (tabel 4).

Tabel 4

Element	Elektronilised valemid	Ionisatsioonienergia		Aatomi raadius, Å
		kcal	kJ	
Li	$1s^2\underline{2s^1}$	123,5	515,4	1,57
Na	$1s^2\underline{2s^2}2p^6\underline{3s^1}$	117,6	492,7	1,92
K	$1s^2\underline{2s^2}2p^6\underline{3s^2}3p^6\underline{4s^1}$	99,2	415,6	2,36
Rb	$1s^2\underline{2s^2}2p^6\underline{3s^2}3p^6\underline{3d^{10}}4\underline{s^2}4p^6\underline{5s^1}$	96,9	406,0	2,53
Cs	$1s^2\underline{2s^2}2p^6\underline{3s^2}3p^6\underline{3d^{10}}4\underline{s^2}\underline{4p^6}4d^{10}$ $5\underline{s^2}5p^6\underline{6s^1}$	89,9	376,7	2,74
Fr	$1s^2\underline{2s^2}\underline{2p^6}\underline{3s^2}3p^6\underline{3d^{10}}4\underline{s^2}4p^6\underline{4d^{10}}$ $4f^{14}\underline{5s^2}5p^6\underline{5d^{10}}\underline{6s^2}6p^6\underline{7s^1}$			

Tabelist 4 nähtub, et aatomeid iseloomustab elektronkatete analoogiline ehitus: välise energeetilise nivoo *s*-alanivool on igaühel üks elektron; eelviimaseks on liitiumi aatomis täielikult täidetud *s*-alanivoo või kõikide ülejäänud elementide aatomites täielikult täidetud *p*-alanivoo. Täielikult täidetud alanivood *p* ja 1*s* on püsivad, sellepärast saab esimese rühma peaalarühma elementide aatomites ainult üks elektron osa võtta aatomitevahelise sideme moodustamisest. Järelikult on nende elementide valents üks.

Võrreldes üksteisega selle alarühma elementide aatomite struktuuri, näeme, et ülevalt alla suunas suureneb energeetiliste nivoode arv aatomites. See aga põhjustab aatomite raadiuste suurenemist ja ionisatsioonienergia vähenemist. Üleminekul liitiumilt frantsiumile suureneb aatomite võime elektrone loovutada, s. o. tugevnevad metallilised omadused.

Mittemetallidel suureneb igas alarühmas koos järjenumbri suurenemisega ka aatomi raadius ja väheneb afiinsus elektroni suhtes. Suunas ülalt alla nõrgenevad elementide mittemetallilised omadused. Näitena vaatleme perioodilisuse süsteemi VII rühma peaalarühma (tabel 5).

Tabel 5

Element	Elektronilised valemid	Afiinsus elektroni suhtes		Aatomi raadius, Å
		kcal	kJ	
F	$1s^2\underline{2s^2 2p^5}$	93	389,7	0,67
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$	86	360,3	1,07
Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^5}$	84	352,0	1,20
I	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{5s^2 5p^5}$	76	318,4	1,36
At	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ $\underline{5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^5}$	—	—	—

Iga periood algab elemendiga, mille aatomis ilmub uus energeetiline nivoo. Siit järgneb, et perioodi number näitab, mitu energeetilist nivood on antud perioodi mistahes elemendi aatomi elektronkattes.

Aatomituuma laengu suurenemisel tõmbab tuum tugevamini elektrone ligi, mistõttu aatomite raadiused vähenevad. Näiteks liitiumi aatomi raadius on 1,57 Å, temale järgneva berülliumi aatomi raadius on aga 1,13 Å. Sel määral, kuidas kasvab aatomituuma laeng, suureneb perioodis elementide ionisatsioonienerg-

gia. Järjenumbri suurenemisega nõrgenevad perioodis metallilised omadused. Perioodi lõpule lähemal paiknevatel elementidel suunas vasemalt paremale toimub afiinsuse tugevnemine elektroni suhtes ja mittemetalliliste omaduste kasvamine.

Niisiis, mida lähemal perioodi algusele asub element, seda kergemini loovutavad tema aatomid elektrone, ja järelikult seda tugevamini väljenduvad metallilised omadused. Vastupidi, mida lähemal perioodi lõpule asub element, seda energilisemalt omastavad tema aatomid elektrone ja seda tugevamini avalduvad mittemetallilised omadused.

Kõige aktiivsem mittemetall perioodis on eelviimane element. Viimane element igas perioodis on väärisgaas; tema aatomi välisel kvantkihil on suhteliselt püsiv elektronide konfiguratsioon.

Siirdeelementidel muutuvad aatomite raadiused ainult vähe, vaatamata tuuma laengu suurenemisele. Sellepärast ei täheldata nendel elementidel perioodi piirides omaduste järsku muutumist. Kõik nad on metallid.

Elementide keemilisi omadusi määrab peamiselt viimase ja eelviimase kvantkihi struktuur. Elektronide hulga suurenemine väljastpoolt arvates kolmandas kihis mõjub elemendi keemilistele omadustele vähe. Näitena vaatleme lantaniide (nr. 58—71). Nende aatomid erinevad väljastpoolt kolmanda kihi elektronidega täitumise astme poolest. Sellepärast on nad keemiliste omaduste poolest üksteisega väga sarnased ja kuuluvad perioodilisuse süsteemi ühte ja samasse rühma.

Teise erilisse perre paigutatud elemendid — aktiniidid (nr. 90—103) — erinevad üksteisest peamiselt väljastpoolt kolmanda kvantkihi ehituse poolest.

Aatomi ehituse teooria avas D. I. Mendelejevi perioodilisusseaduse füüsikalise tähenduse ja avaldas tohutut mõju selle seaduse edasisele arenemisele. Leidsid õigustuse Mendelejevi tähelepanuväärivad sõnad: «Tulevik ei ähvarda perioodilisusseadust hävinemisega, vaid tõotab ainult pealeehitust ja arengut.»

Küsimused.

1. Millest on tingitud elementide omaduste perioodiline kordumine?
2. Missugune on perioodi numbri füüsikaline tähendus aatomi ehituse teooria seisukohalt?
3. Kuidas muutuvad elementide omadused järjenumbri suurenemisel a) pealarühmas; b) perioodis? Vastamisel lähtuda aatomi ehituse teooriast.

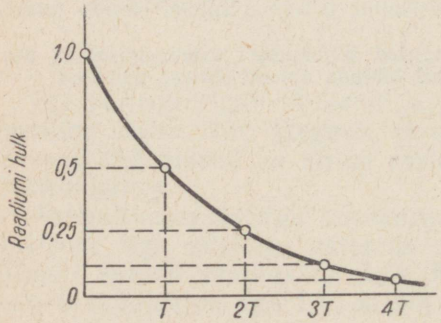
III PEATÜKK

RADIOAKTIIVSUS. ELEMENTIDE MUUNDUMINE

§ 31. Looduslik radioaktiivsus. Paljud elemendid, mis asetsevad tavaliselt perioodilisuse süsteemi lõpus, saadavad pidevalt ja spontaanselt välja kiiri, muundudes teisteks elementideks. Seda nähtust nimetatakse *radioaktiivseks kiirguseks* ja kiiri väljasaatvaid ning seejuures muunduvaid elemente *radioaktiivseteks*. Radioaktiivsete elementide muundumine toimub mitmesuguse kiirusega, mis ei sõltu elemendi füüsikalisest ja keemilisest olekust. On kindlaks tehtud, et ajaühikus lagunevate aatomite hulk on võrdeline antud radioaktiivse elemendi aatomite olemasoleva hulgaga (joonis 6).

Ajavahemikku, mille vältel radioaktiivse elemendi aatomite esialgne hulk muutub kaks korda väiksemaks, nimetatakse *poolestusajaks* (T). Poolestusaja suurus kõigub väga laiades piirides — miljarditest aastatest kuni sekundi murdosadeni. Näiteks ^{238}U jaoks on ta 4500 000 000 aastat, ^{214}Po jaoks aga ainult 10^{-6} sek.

Radioaktiivse lagunemisega kaasneb alfa- ja beetaosakeste väljapaiskamine elementide aatomituumade poolt, mille tagajärjel moodustuvad teiste keemiliste elementide aatomituumad. Näitena võib tuua raadiumi spontaanse muundumise väärisgaasideks radoon ja heelium:



Joon. 6. Raadiumi lagunemise graafik.

$$^{226}_{88}Ra = {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

alfaosake

See tuumareaktsiooni võrrand näitab, et radooni moodustumine toimub alfaosakese väljapaiskamise tõttu raadiumi aatomituumast.

Tooriumi lagunemise tuumareaktsiooni võrrandist

$$^{234}_{90}Th = {}^{234}_{91}Pa + {}^{\ }_{\ }e$$

beetaosake

on näha, et protaktiiniumi $^{234}_{91}Pa$ aatomi moodustamisel tooriumi aatomist eraldub üks beetaosake, s. o. elektron.

Samaaegselt alfa- ja beetaosakeste väljapaiskamisega täheldatakse ka gammakiirte emiteerimist.

Enamiku radioaktiivsete elementide aatomituumade lagunemisel tekivad samuti radioaktiivsete aatomite tuumad. Nii tekib uraanist raadium, raadiumist radoon, radoonist poloonium jne. Niisuguste muundumiste tagajärjel, millega kaasneb alfa- ja beetaosakeste väljapaiskumine, tekib rida radioaktiivseid elemente.

Praegusel ajal on teada neli radioaktiivsete elementide rida, mille algelementideks on vastavalt uraan, toorium, aktiinium ja neptuunium. Muundumiste lõpp-produkt radioaktiivsetes ridades on püsiv element: kolmes reas — plii ja neptuuniumireas—vismut. Toome uraani muundumiste rea skeemi:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[4{,}5\ \text{miljardit a.}]{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow[23{,}8\ \text{p.}]{\beta} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow[1{,}15\ \text{min.}]{\beta}$$

$$\rightarrow {}^{234}_{92}U \xrightarrow[2\,000\,000\ \text{a.}]{\alpha} {}^{230}_{90}Th \xrightarrow[90\,000\ \text{a.}]{\alpha} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow[1580\ \text{a.}]{\alpha}$$

$$\rightarrow {}^{222}_{86}Rn \xrightarrow[3{,}85\ \text{p.}]{\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow[3{,}05\ \text{min.}]{\alpha} {}^{214}_{82}Pb \xrightarrow[26{,}8\ \text{min.}]{\beta} {}^{214}_{83}Bi \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} \xrightarrow[19{,}5\ \text{min.}]{\alpha} {}^{210}_{81}Tl \xrightarrow[1{,}32\ \text{min.}]{\beta} \\ \xrightarrow[10^{-6}\ \text{sek.}]{\beta} {}^{214}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow {}^{210}_{82}Pb \xrightarrow[16\ \text{a.}]{\beta} {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[4{,}85\ \text{p.}]{\beta} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[136{,}5\ \text{p.}]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb.$$

Iga elemendi hulk radioaktiivses reas on võrdeline tema poolestusajaga. Mida suurem on poolestusaeg, seda suurem on elemendi sisaldus segus.

Ühe ja sama radioaktiivse rea kõikide elementide vahel valitseb nn. *radioaktiivne tasakaal.* Viimast iseloomustab see, et ajaühikus laguneb niipalju antud elemendi aatomeid, kuipalju neid sama aja vältel tekib. Järelikult on iga vahepealse radioaktiivse elemendi aatomite hulk segus praktiliselt jääv. Elemendi muundumine radioaktiivsel lagunemisel allub *nihkeseadusele:*

alfaosakese emiteerimisel aatomituumast väheneb tuumalaeng 2 ühiku võrra, mistõttu moodustunud element nihkub perioodilisuse süsteemis kahe koha võrra vasemale lähteelemendist; beetakiirgus põhjustab aatomituuma laengu suurenemise ühe ühiku võrra ja moodustunud elemendi nihkumise perioodilisuse süsteemis ühe koha võrra paremale lähteelemendist.

Radioaktiivsete elementide muundumisega kaasneb väga suure hulga energia eraldumine. Näiteks 1 g-aatomi raadiumi (226 g) täielikul muundumisel pliiks eraldub 624 miljonit kcal ($2{,}6 \cdot 10^9$ kJ) soojust.

Küsimused ja harjutused.

1. Mis on radioaktiivse elemendi poolestusaeg?
2. Mida nimetatakse radioaktiivseks tasakaaluks? Mis teda iseloomustab?
3. Kuidas sõnastatakse nihkeseadust?
4. Missuguse elemendi isotoop tekib, kui protaktiiniumi ^{231}Pa aatomituum emiteerib 6 alfa- ja 3 beetaosakest? Koostada tuumareaktsiooni võrrand.

§ 32. Kunstlik radioaktiivsus. 1929. a. täheldas akadeemik D. B. Skobeltsõn, uurides nn. kosmilisi kiiri, mis tulevad Maa peale maailmaruumi sügavustest, uut senitundmatut kiirgust. Kolm aastat hiljem tegi ameerika teadlane Anderson kindlaks, et uus kiirgus on osakeste voog, mille mass võrdub elektroni massiga, kuid mis kannavad positiivset elektrilaengut. Neid uusi osakesi hakati nimetama *positronideks.* Tuumareaktsioonide võrrandites tähistatakse positroni e^+. 1934. a. avastasid prantsuse uurijad Irène ja Frédéric Joliot-Curie positronide emiteerimise alfaosakeste toimel mõnede kergete elementide aatomituumadele. Näiteks alumiiniumi aatomituumade pommitamisel alfaosakestega tekivad räni aatomituumad ja emiteeruvad positronid:

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He = {}^{30}_{14}Si + {}^{1}_{0}n + e^+$$

See tuumareaktsioon kulgeb kahes staadiumis. Algul tekib fosfori isotoop

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He = {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$

mis oma radioaktiivsete omaduste tõttu spontaanselt laguneb, muutudes räni isotoobiks

$$^{30}_{15}P = {}^{30}_{14}Si + e^+$$

Kunstlikul teel saadud aatomituumade radioaktiivse muundumise nähtust nimetatakse *kunstlikuks radioaktiivsuseks.*

Nüüdisaegse ettekujutuse järgi ei ole tuumas elektrone ega positrone. Need tekivad tuumaosakeste — prootoni ja neutroni teineteiseks muundumise protsessis:

prooton → neutron + positron

neutron → prooton + elektron

$E = h\nu$

Erinevalt elektronist võib positron eksisteerida ainult väga lühikest aega. Elektroniga kohtudes ühineb positron sellega. Tekib kaks footonit gammakiiri. Footonit ehk kiirgusenergia kvanti on viisiks tähistada *hν* (§ 26). Positroni ja elektroni ühinemise protsessi võib väljendada järgmise skeemina:

$$e^+ + e^- \rightarrow 2\,h\nu$$

Võimalik on ka vastupidine protsess — positroni ja elektroni tekkimine kahe footoni vastastikusel toimel.

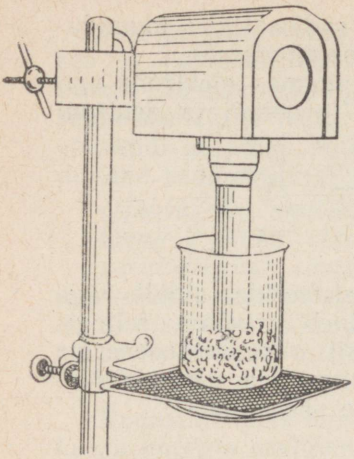
Positroni emiteerimine toimub prootoni neutroniks muundumise tulemusena ja järelikult kaasneb sellega tuuma positiivse laengu vähenemine ühe ühiku võrra. Seejuures tekkinud element paigutub perioodilisuse süsteemis lähteelemendist ühe koha võrra vasemale. Beetaradioaktiivsel lagunemisel paiskub neutroni prootoniks muundumise tagajärjel aatomituumast välja elektron.

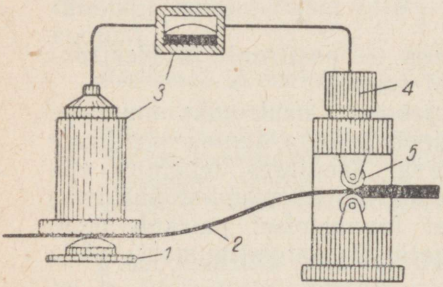
Radioaktiivseid isotoope võib saada elementide aatomituumade kiiritamisel mitte ainult alfaosakestega, vaid samuti ka prootonite, neutronite, deutronite ja teiste osakestega. Näiteks neutronite mõjul alumiiniumi aatomituumadele tekib radioaktiivne, beeta-lagunemisega naatriumi isotoop $^{24}_{11}\mathrm{Na}$:

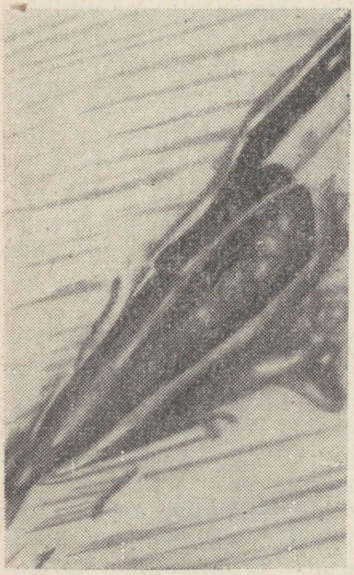
$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{0}n = {}^{24}_{11}\mathrm{Na} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Käesoleval ajal tuntakse rohkem kui 1300 isotoopi, neist umbes 250 püsivat, 50 looduslikku radioaktiivset ja enam kui 1000 radioaktiivset tehisisotoopi.

Radioaktiivseid isotoope saab spetsiaalsete aparaatide abil kindlaks teha nende kiirguse järgi. Radioaktiivset kiirgust registreeritakse ka fotoplaatidega, mis selle mõjul tumenevad. Järelikult on radioaktiivsus nagu märgiks, mis võimaldab eraldada radioaktiivseid isotoope mitteradioaktiivsetest. Sellel omadusel põhineb radioaktiivsete isotoopide laialdane kasutamine «märgitud aatomite» nimetuse all keemiliste reaktsioonide mehhanismi uurimisel, bioloogias ja meditsiinis ühe või teise elemendi kogunemise jälgimiseks taimsete ja loomsete organismide mitme-







sugustes elundites jne. Radioaktiivseid isotoope kasutatakse tööstuses laialdaselt tehnoloogiliste ülesannete lahendamisel.

Toome mõned näited radioaktiivsete isotoopide kasutamise kohta tehnikas.

Lõikeinstrumentide seisukorra kontrollimine. Selleks otstarbeks valmistatakse instrumendi tera sulamist, millele on lisatud radioaktiivset isotoopi. Kuna instrument lõikamisel kulub, satuvad tema radioaktiivset isotoopi sisaldavad osad laastudesse. Teatud hulga laastude radioaktiivne uurimine võimaldab määrata instrumendi kulumise astet (joonis 7).

Metalli paksuse kontrollimine kuumvaltsimisel. Sel juhul asetatakse metallist toote alla radioaktiivne isotoop, mille kiirgus tungib läbi metalli, kiirguse intensiivsust registreerib spetsiaalne seade (joonis 8). Mida paksem on toode, seda vähem kaldub registreeriva seadme osuti kõrvale. Kui ühendada see seade mehhanismiga, mis juhib tööpingi rulle, võib valtsimise protsessi mitte ainult kontrollida, vaid ka reguleerida.

Defektoskoopia — valatud toodetes ja keevitusõmblustes

Joon. 7. Mõõtmisseadis laastude radioaktiivsuse mõõtmiseks.

Joon. 8. Metalli paksuse kontroll kuumvaltsimisel.
1 — gammakiirgusega aine; *2* — valtsitav lint; *3* — mõõtja; *4* — automaatne seadis, mis reguleerib valtsidevahelist kaugust; *5* — valtsid.

Joon. 9. Radioaktiivse isotoobiga kiiritamisel avastatud uure valatud metalltootes.

uurete, lõhede jne. avastamine. Näiteks katelde keevituse pikiõmbluse kvaliteedi kontroll. Selleks seatakse väljapoole kiirgusallikas ja katla sisse kassett filmiga. Kuna radioaktiivse isotoobi poolt väljasaadetud kiired metallis neelduvad, kuid uuretest ja lõhedest kergesti läbi lähevad, on vastavad kohad pärast filmi ilmutamist märgatavalt tumenenud (joonis 9). Tumenemine võimaldab otsustada defekti koha ja iseloomu üle.

Naftapuurauku pumbatava vee liikumise kontrollimine. Naftapuurauku lastakse neutronite allikat sisaldav aparaat ja teatud kaugusele temast lugeja, mis registreerib gammakiirgust, mida tekitab kivimite pommitamine neutronitega. Kiirguse intensiivsus sõltub neutronite neelamise intensiivsusest, mis on tingitud teel kohatud elementide omadustest. Tugevasti neutroneid neelavate kloriidioonide esinemine vees võimaldab eristada vett kandvaid kihte naftat kandvatest kihtidest.

Radioaktiivse kiirguse kasutamine keemiatööstuses. Tuumafüüsika kiire arenemine ja radioaktiivsete isotoopide laialdane kasutamine põhjustasid uue teadusharu tekkimise, mis sai nimetuse *kiirguskeemia*. Kiirguskeemia tegeleb kiirguse mõjul toimuvate reaktsioonide uurimisega. Reageerivate ainete kiiritamisel kulgevad paljud keemilised reaktsioonid kiiremini ning madalamal temperatuuril kui tavaliselt. Näiteks kiirendab radioaktiivne kiiritamine tunduvalt lämmastiku oksüdatsioonireaktsiooni:

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

Küsimused.

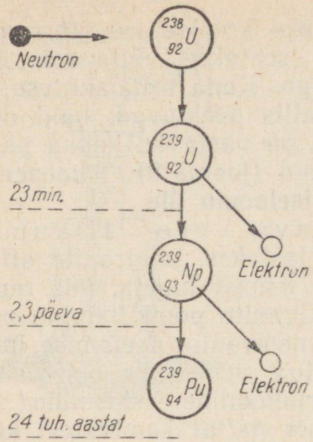
1. Missugust nähtust nimetatakse kunstlikuks radioaktiivsuseks?
2. Mis on kiirguskeemia?
3. Kuidas nihkub element perioodilisuse süsteemis positrone emiteeriva radioaktiivse lagunemise tagajärjel?
4. Kuidas seletab aatomituuma prootonitest ja neutronitest koosnemise teooria beetakiirgust radioaktiivsetes protsessides?

§ 33. Uute elementide süntees. Aatomituumade pommitamisel positiivselt laetud osakestega (alfaosakeste, prootonite, deutronite ja teiste raskemate tuumadega) on tuumareaktsiooni tõenäosus väga väike. Positiivselt laetud osake saab tuuma jõuväljas tugevasti eemale tõugatud ja tuumareaktsiooni teostamiseks tuleb osakesele anda väga suur energia. Peale selle vähendab positiivselt laetud osakeste mõju efektiivsust suurel määral nende vastastikune toime pommitatavat tuuma ümbritsevate elektronidega.

Laetud osakestest palju kergemini tungivad aatomituumadesse neutronid. Elektrilaengu puudumise tõttu neutronid ei mõjuta elektrone ega saa tuuma poolt eemale tõugatud.

Neutronite avastamine võimaldas pommitada kõige raskemaid aatomituumi, mille tagajärjeks oli uute elementide kunstlik saamine. Nii tekib näiteks $^{238}_{92}U$ pommitamisel neutronitega väga ebapüsiv uraani isotoop $^{239}_{92}U$:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n = {}^{239}_{92}U$$



Joon. 10. Uraani muundumine plutooniumiks.

Isotoop $^{239}_{92}U$ muundub beetakiirguse tagajärjel transuraanelemendiks, mis sai nimetuse neptuunium:

$$^{239}_{92}U = {}^{239}_{93}Np + e$$

Neptuunium emiteerib omakorda beetaosakesi ja muundub järgmiseks transuraanelemendiks — plutooniumiks (joonis 10):

$$^{239}_{93}Np = {}^{239}_{94}Pu + e$$

Mitmesuguste aatomituumade pommitamisel kiirete osakestega saadi peale neptuuniumi ja plutooniumi veel 14 uut kunstlikku elementi, mis D. I. Mendelejevi perioodilisuse süsteemis seisavad kohtadel nr. 43, 61, 85, 87, 95—104.

Element nr. 104, mille aatommass on 260, saadi hiljuti Ühendatud Tuumauurimise Instituudi tuumareaktsioonide laboratooriumis (Dubna linnas) plutoonium-242 pommitamisel neoon-22 kiirendatud ioonidega.

Elemendist nr. 104 tegi NSV Liidu esindaja ettekande tuumafüüsika kongressil 1964. a. juulis Pariisis.

§ 34. Tuuma-ahelreaktsioonid ja tuumaenergia vabastamine. Tuumareaktsioonidega kaasneb erakordselt suur energeetiline efekt. Kuid tuumareaktsioonide kasutamine energeetika vajadusteks sai võimalikuks alles pärast seda, kui avastati (1939. a.) järgmised asjaolud.

1. Isotoobi $^{235}_{92}U$ aatomituumade pommitamisel neutronitega toimub tuuma lõhustumine ning temast tekib kaks kildu, mis kujutavad enesest kergemate elementide (näiteks baariumi ja krüptooni) tuumasid. Seda nähtust nimetatakse *aatomituuma jagunemiseks.*

2. $^{235}_{92}U$ aatomituuma jagunemisega kaasneb kolossaalsete energiahulkade vabanemine. Näiteks ühe kilogrammi uraani aatomituumade lagunemisel eraldub energia, mis võrdub $20 \cdot 10^9$ kcal ($83{,}8 \cdot 10^9$ kJ).

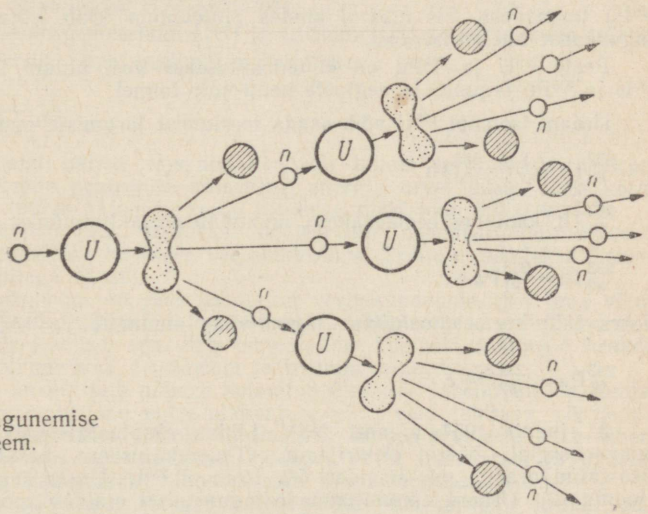
3. Uraani iga aatomituuma jagunemisel paiskab tuum välja 2—3 neutronit. Kuna üks neutron kutsub esile 2—3 uue neutroni väljapaiskamise uraani aatomituumast, need aga teiste uraani tuumadega kokkupõrkamisel põhjustavad omakorda tuumade jagunemise ja juba 4—9 neutroni ilmumise jne., siis toimub kiire neutronite «paljunemine» ja tuumaprotsess kasvab väga suure kiirusega ilma väliste faktorite mõjuta. Niisugune laviinitaoline, kasvava kiirusega kulgev aatomituumade jagunemise protsess sai nimetuse *tuuma-ahelreaktsioon* (joo-

nis 11). Tuuma-ahelreaktsioon võib areneda ainult küllalt suures lõhustuva uraani tükis. Väikseimat uraani hulka, mille puhul tuuma-ahelreaktsioon on võimalik, nimetatakse *kriitiliseks massiks*. Kuna uraanitükis on igal momendil vabu neutrone, mis tungivad tema aatomituumadesse, siis toimub kriitilisest suurema uraanimassi puhul tuuma-ahelreaktsioon plahvatusena.

Looduslik uraan on segu kolmest isotoobist massidega 238, 235 ja 234, mistõttu neid kutsutaksegi uraan-238, uraan-235 ja uraan-234. Looduslikus uraanis moodustab uraan-238 99,28%, uraan-235 arvele tuleb 0,71%.

Eespool kirjeldatud tuumade jagunemise protsessid toimuvad ^{235}U tükis. Selle isotoobi tuumad jagunevad peamiselt aeglaste neutronite toimel. ^{238}U tuumad võivad samuti jaguneda, kuid ainult neutronite mõjul, mille energia ületab 1,1 MeV[1] ($1{,}76 \cdot 10^{-13}$ J). Sekundaarsetel neutronitel, mis ilmuvad tuumade jagunemise tagajärjel, on esialgu suur energiavaru, kuid pärast mitmeid kokkupõrkeid aatomituumadega langeb nende energia kiiresti ja muutub väiksemaks kui 1 MeV ($1{,}6 \cdot 10^{-13}$ J). Sellepärast ei kutsu niisugused neutronid esile ^{238}U tuumade jagunemist, vaid neelduvad neis, takistades niiviisi tuuma ahelreaktsiooni arenemist ka isotoobis ^{235}U. Uraani tuumade jagunemise ahelreaktsiooni läbiviimiseks aatomipommis eraldati looduslikust uraanist puhas ^{235}U.

Hiljem leiti menetlus ^{238}U kasutamiseks tuumaenergia saamisel. See meetod seisneb ^{238}U muundamises plutooniumiks.



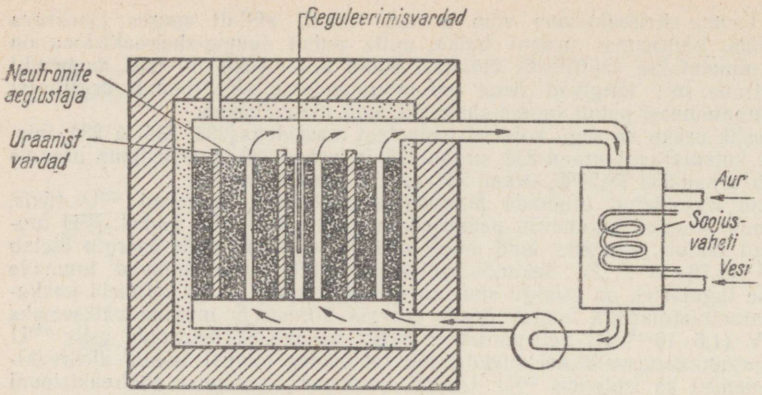
Joon. 11. Tuuma lagunemise ahelreaktsiooni skeem.

Nagu juba mainitud, neelab ^{238}U neutroni ja muundub beetakiirguse tagajärjel algul neptuuniumiks, siis aga plutooniumiks. Plutoonium on küllaltki püsiv radioaktiivne element (poolestusaeg 24 000 aastat). Aeglaste neutronite toimel jaguneb ta niisamuti nagu ^{235}U, järelikult võib ta seda edukalt asendada.

Tuumareaktoris muundub ^{238}U plutooniumiks tänu neutronite aeglustaja mõjule. Headeks aeglustajateks on grafiit, berüllium, raske vesi ja harilik vesi. Aeglustumine toimub neutronite kokkupõrkamise tõttu aeglustaja aatomituumadega.

Osa ^{235}U aatomituumade jagunemisel eralduvatest neutronitest kulub pärast nende liikumiskiiruse vähenemist selle isotoobi tuumade uute lagunemisreaktsioonide esilekutsumiseks. Teise osa neelavad ^{238}U tuumad, muutudes sealjuures

[1] 1 MeV (üks megaelektronvolt) $= 10^6$ eV (elektronvolt);
1 eV $= 1{,}60207 \cdot 10^{-19}$ J.



Joon. 12. Tuumareaktori skeem.

^{239}Pu tuumadeks. Sel määral kuidas plutoonium tekib, võtab ta osa tuumade jagunemise ahelprotsessist.

Peale ^{235}U ja ^{239}Pu on «tuumakütuseks» veel uraani isotoop ^{233}U. Nagu ^{235}U ja ^{239}Pu jaguneb ta aeglaste neutronite toimel.

Uraani isotoopi ^{233}U võib saada tooriumist järgmiste muundamiste teel:

$$^{232}_{90}Th + {}^{1}_{0}n = {}^{233}_{90}Th$$

$^{233}_{90}Th$, kaotades beetaosakese, muundub protaktiiniumiks:

$$^{233}_{90}Th = {}^{233}_{91}Pa + e$$

Tehes läbi beetaradioaktiivse lagunemise, muundub protaktiinium ^{233}U-ks:

$$^{233}_{91}Pa = {}^{233}_{92}U + e$$

27. juunil 1954. a. anti NSV Liidus ekspluatatsiooni maailma esimene tuumaenergial töötav elektrijaam. «Tuumakütusena» kasutatakse kunstlikult rikastatud uraani, mis sisaldab 5% isotoopi ^{235}U. Uraan laaditakse reaktorisse (joonis 12). Uraani aatomituumade lagunemisel eralduv soojus juhitakse reaktorist ära vee või mõne teise soojuskandja abil. Voolates läbi reaktori, kuumeneb soojuskandja ja annab aurugeneraatoris osa soojusest auruturbiini tsükli veele. Sealjuures tekkiv aur läheb aurugeneraatorist turbiini ja paneb selle käima. Reaktoris toimuvate tuuma-ahelreaktsioonide intensiivsuse reguleerimiseks kasutatakse vardaid, mis on neutroneid tugevasti neelava võimega materjalidest. Nende varraste langetamisel reaktorisse ja nende tõstmisel teatud kõrgusele lülitatakse suurem või väiksem osa neutroneid ahelreaktsioonist välja, juhtides sel teel reaktori tööd.

NSV Liidu Teaduste Akadeemia aatomijaam on maailma esimene tööstusliku mastaabiga asutus, milles tuumaenergiat kasutatakse rahulikuks otstarbeks. Jaama võimsus on 5000 kWh. Selle jaama töötamise vältel saadud kogemused võimaldasid üle minna suurte aatomielektrijaamade ehitamisele. 1958. a. septembris lasti käiku Siberi aatomielektrijaama esimene järk võimsusega 100 000 kWh; 1964. a. aprillis hakkas töötama niisama suure võimsusega I. V. Kurtšatovi nimeline Belojarski aatomielektrijaam.

Teine näide tuumareaktori kui aurujõuseadme kasutamisest on aatomienergial töötav jäälõhkuja «Lenin», mis lasti käiku 1959. a. septembris. See jäälõhkuja võib sadamatesse sisse pööramata sõita terve aasta. Tema pikkus on 134 m, laius 27,6 m, võimsus 44 000 hj. (32,4 MW)[1], veeväljasurve 16 000 tonni (16 Gg)[2].

Tuumaenergia vabanemise protsess toimub reaktoris aeglaselt. Kuid on võimalik ka teistsugune aatomituumade energia vabastamine. See teostub aatomipommides samasuguste tuuma-ahelreaktsioonide abil, mis arenevad aga niivõrd kiiresti, et toimub plahvatus.

Küsimused.

1. Missugust nähtust nimetatakse aatomituumade jagunemiseks?
2. Milles seisneb tuuma-ahelreaktsioon?
3. Mida nimetatakse kriitiliseks massiks?
4. Missuguste elementide isotoopidel toimub aatomituumade jagunemine analoogiliselt ^{235}U-ga?

§ 35. Termotuumareaktsioonid. Kõrge temperatuuri (suurusjärgus mitu miljonit kraadi) toimel algavaid ning spontaanselt edasiarenevaid tuumareaktsioone nimetatakse *termotuumareaktsioonideks.*

Vesiniku isotoopide deuteeriumi (^2_1H) ja triitiumi (^3_1H) vahel toimuva tuumareaktsiooni tulemusena tekib heeliumi aatomituum:

$$^2_1H + {}^3_1H = {}^4_2He + {}^1_0n$$

Nagu toodud võrrand näitab, kaasneb heeliumi tuuma tekkimisega neutroni väljapaiskamine. Nende neutronite kineetilise energia arvel püsib väga kõrge temperatuur, mille juures aatomituumade liitumise reaktsioon edasi kestab.

Termotuumareaktsiooniks vajalikku deuteeriumi saadakse mitmesuguste menetlustega, milledest üks on raske vee elektrolüüs. Triitiumi saadakse liitiumi kiiritamisel neutronitega (§ 88).

Termotuumareaktsiooni on seni kasutatud vesinikupommis, mis oma võimsuse poolest mitmekordselt ületab aatomipommi. Aatomipomm on vesinikupommis süütikuks. Selle plahvatamisel saavutab temperatuur kümneid miljoneid kraade. Sel temperatuuril reageerivad deuteerium ja triitium teineteisega.

Praegusel ajal on uurijate püüded suunatud ülesande lahendamisele, kuidas teostada termotuumareaktsioon mitte plahvatuse näol, vaid juhitava, võrdlemisi aeglaselt toimuva protsessina. Ei ole kahtlust, et ka see probleem saab lahendatud. «Inimese mõistus on avastanud looduses palju imeväärset ja avastab seda veel rohkemgi, suurendades niimoodi oma võimu looduse üle...»[3]

Arvestused on näidanud, et temperatuuril 300—400 miljonit kraadi võib termotuumaprotsessi teostada reaktoris, mis töötab puhta deuteeriumiga. See on tulevasele energeetikale väga tähtis, sest triitiumi on looduses äärmiselt vähe, deuteeriumi aga jatkub sadadeks miljoniteks aastateks.

Tuumafüüsika saavutustel ei ole ainult teaduslik ja praktiline tähtsus. Nad on tähtsad ka meie maailmavaatele, kujutlustele meid ümbritsevast maailmast. Uued avastused — need on objektiivsete loodusseaduste sügavale tundmisele rajatud silmapaistva teadusliku ja tehnilise mõtte avaldused. Nad näitasid veel kord, et maailmas ei ole midagi tunnetamatut, et isegi väga keerukad protsessid, mis kulgevad mikromaailmas — t u u m a p r o t s e s s i d — on inimese tunnetusele täiesti kättesaadavad. «Loodusteaduse kõige uuemad avastused — raadium, elektronid ja elementide muundumine — on suurepäraselt kinnitanud Marxi dialektilist materialismi...»[4]

---

[1] 1 MW (üks megavatt) = 10^6 vatti; 1 hj. (üks hobujõud) = 735,499 vatti.
[2] 1 Gg (üks gigagramm) = 10^9 g = 10^3 t.
[3] V. I. L e n i n. Teosed, 14. kd., lk. 260.
[4] V. I. L e n i n. Teosed, 19. kd., lk. 4.

IV PEATÜKK

KEEMILINE SIDE JA MOLEKULIDE EHITUS AINE KRISTALNE OLEK

A. M. Butlerov (1828—1886) on üks esimesi, kes tõi teadusesse kujutluse molekulide ehitusest ja keemilisest sidemest aatomite vahel.

Lähtudes materialistlikest veendumustest, et aatomid ja molekulid reaalselt eksisteerivad, et aineosakeste sisemine ehitus on täiesti tunnetatav, lõi Butlerov eksperimentaalsete andmete ja teoreetiliste üldistuste alusel *keemilise struktuuri teooria* (1861. a.).

Selle teooria järgi ei määra ainete omadusi mitte ainult nende kvantitatiivne ja kvalitatiivne koostis, vaid ka see, kuidas aatomid on omavahel seotud ja kuidas nad üksteist vastastikku mõjustavad.

Seletada keemilise sideme iseloomu, s. o. jõudude iseloomu, millest on tingitud side aatomite ja ioonide vahel molekulis, sai võimalikuks alles kaasajal loodud aatomi ehituse teooria alusel.

Tuntakse mitut keemilise sideme tüüpi; vaatleme igaühte neist eraldi.

§ 36. Looniline ehk elektrovalentne side. 1915. a. esitas Kossel keemilise sideme teooria, mille aluseks on kujutlus elektronide rühmituse erilisest stabiilsusest väärisgaaside aatomites.

Selle teooria järgi elementide aatomid, mille väliskihis on elektrone vähem kui kaheksa, liidavad või loovutavad niisuguse arvu elektrone, et nende väline elektronikiht muutub samasuguseks nagu lähimal väärisgaasil.

Elektrone loovutanud aatom muutub positiivselt laetud iooniks, elektrone liitnud aatom muutub aga negatiivselt laetud iooniks. Erinimeliselt laetud ioonid vastastikku tõmbuvad.

Näitena vaatleme naatriumi ja kloori vastastikust toimet. Naatriumi aatom loovutab valentselektroni kloori aatomile ja muutub positiivse laenguga iooniks, mis on väärisgaasi neooni elektronilise struktuuriga. Liites ühe elektroni, muutub kloori

aatom negatiivse laenguga iooniks, mis on väärisgaasi argooni püsiva elektronilise struktuuriga. Erinimeliselt laetud ioonide vastastikuse toime tagajärjel tekib ioonide vahel side (Na^+Cl^-).

Keemilist sidet, mis teostub erinimeliselt laetud ioonide vastastikuse elektrostaatilise toime arvel, nimetatakse *iooniliseks* ehk *elektrovalentseks sidemeks*.

Ioonilise sideme tekkimisest osavõtvate elementide positiivse valentsi suurus on määratud aatomi poolt loovutatud elektronide arvuga, negatiivne valents — aatomi poolt liidetud elektronide arvuga.

Iooniline side tekib ainult sel juhul, kui elementidel, mille aatomid omavahel reageerivad, on ionisatsiooni energia ja afiinsus elektroni suhtes tugevasti erineva väärtusega.

Vaatleme näiteks kahte erinevat liiki aatomeid — A ja B. Nende võimet loovutada elektrone iseloomustavad ionisatsiooni-energia väärtused I_A ja I_B. Kui $I_A < I_B$, siis loovutab aatom A kergemini elektrone kui aatom B; kui $I_A > I_B$, on olukord vastupidine. Järelikult väljendab ionisatsiooni energia aatomi võimet muutuda positiivselt laetud iooniks.

Ioonilise sideme tekkimiseks on vajalik ka negatiivselt laetud ioon. Aatomi võimet muutuda negatiivselt laetud iooniks iseloomustab afiinsus elektroni suhtes E: kui $E_B > E_A$, siis seob aatom B elektrone tugevamini kui aatom A ja tal on sellepärast suurem kalduvus muutuda negatiivselt laetud iooniks.

Mida väiksem on ionisatsiooni energia, seda väiksem on ka afiinsus elektroni suhtes, ja vastupidi. Et täielikult iseloomustada aatomite võimet muutuda positiivselt või negatiivselt laetud ioonideks, on otstarbekohane kasutada nende väärtuste summat, s. o. elektronegatiivsust ε;

$$\varepsilon = E + I$$

Kui ε_A on tunduvalt väiksem kui ε_B (s. o. $\varepsilon_A \ll \varepsilon_B$), siis tekib aatomite A ja B vastastikusel toimel iooniline ühend A^+B^-. Kui ε_A on tunduvalt suurem kui ε_B ($\varepsilon_A \gg \varepsilon_B$), muutub aatom A negatiivselt laetud ja aatom B positiivselt laetud iooniks ning tekib ühend B^+A^-.

Tüüpilise metalli, näiteks naatriumi ja tüüpilise mittemetalli, näiteks fluori reageerimisel tekivad ioonilised ühendid. Kuid paljude metallide ja mittemetallide elektronegatiivsused on vähe erinevad ja nende elementide poolt moodustatavaid ühendeid ei või käsitada puht-ioonilistena.

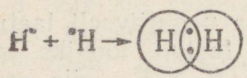
Küsimused.

1. Missugust keemilist sidet nimetatakse iooniliseks ehk elektrovalentseks?
2. Mis määrab ioonilise sideme moodustamisest osavõtvate elementide positiivse valentsi suuruse? Mis määrab negatiivse valentsi suuruse?
3. Missuguste elementide aatomite vahel tekib iooniline side?

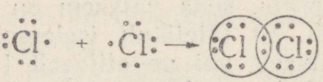
§ 37. **Kovalentne side.** Kovalentne side tekib peamiselt mittemetallide aatomite vahel. Kovalentse ehitusega ühendid võivad olla nii liht- kui ka liitained. Kovalentse sidemega molekulide tekkimisel ei lähe elektronid ühelt aatomilt üle teisele, vaid moodustavad *ühe või mitu paari, mis on ühinevatele aatomitele ühised.* Reageerivate aatomite elektronkatetesse kuuluvate ühiste elektronipaaride moodustamisega saavutatakse stabiilsed elektronide rühmitused, mis on analoogilised rühmitustega väärisgaaside aatomites.

Vaatleme mõningaid konkreetseid näiteid (aatomit kujutab elemendi sümbol täpikestega, mille arv võrdub elektronide arvuga aatomi välises kvantkihis normaalses olekus, näiteks $\dot{H}$, $.\dot{C}.$, $:\dot{N}\cdot$, $:\dot{F}:$).

Vesiniku molekuli tekkimine toimub järgmiselt. Kahe vesiniku aatomi lähenemisel moodustavad nende elektronid ühise paari, mis liigub mõlema tuuma väljas. Selle tulemusena on kummalgi H_2 molekuli moodustavatest aatomitest püsiv elektronkate kahest elektronist. Skemaatiliselt kujutatakse seda nii:

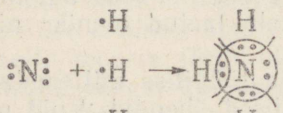


Kloori molekuli moodustamist võib kujutada skeemiga:



Side kahe kloori aatomi vahel teostub ühise elektronipaari abil. Sellepärast on kummalgi kloori aatomil väliskihis stabiilne kaheksaelektroniline rühmitus.

Kovalentse sidemega liitaine molekuli näitena võib vaadelda ammoniaaki:



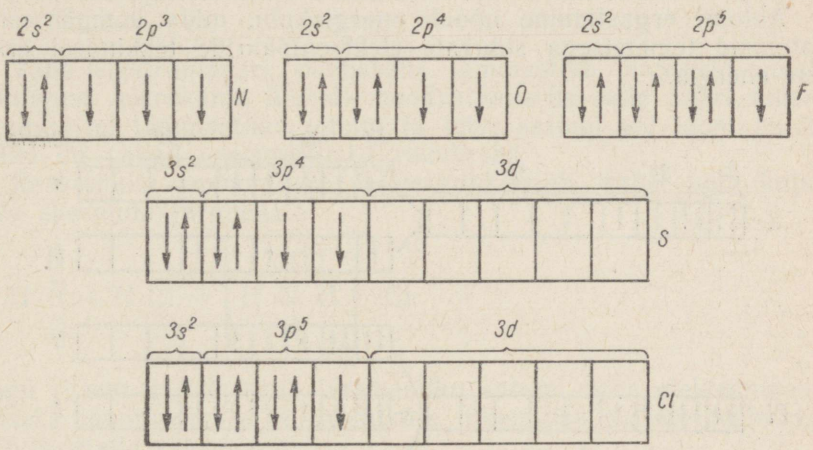
NH_3 molekulis on lämmastiku aatomil väliskihis püsiv, kaheksast elektronist koosnev rühmitus, igal vesiniku aatomil aga on kaks elektroni (väärisgaasi heeliumi aatomi elektronide rühmitus).

Elektrone, mis ühise paari näol seovad molekulis aatomeid teineteisega, nimetatakse *paaristunud elektronideks.*

§ 38. Keemilise sideme tekkimise mehhanism. Praegusaegse, kvantmehaanikal põhineva teooria kohaselt tekib kovalentne side aatomite vahel sel juhul, kui nende aatomite elektronidel on vastupidi suunatud spinnid. Näiteks aatomid A ja B, mille elektronidel ühes ja samas olekus on ühesuguselt suunatud spinnid (↓ ja ↓), tõukuvad vastastikku, sidet nende aatomite vahel ei teki. Kui aga aatomite A ja B elektronidel on vastupidiselt suunatud spinnid, tekib nende kokkupõrkamisel valentsside elektronide paaristumise tõttu:

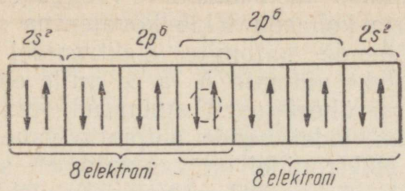
$$A(\downarrow) + B(\uparrow) \rightarrow AB(\downarrow\uparrow)$$

Aatomi paaristumata ehk valentselektronide arvu saab selgitada, kui kujutada aatomi konfiguratsiooni energeetiliste rakukeste abil:



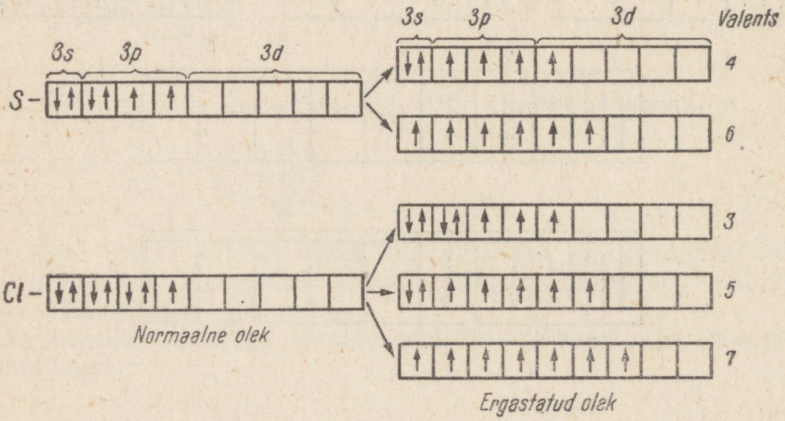
Skeemist on näha, et lämmastiku aatomis on kolm paaristumata elektroni, hapniku ja väävli aatomites kummaski kaks, fluori ja kloori aatomites kummaski üks. Ühendite moodustamisel vesinikuga või metallidega ühinevad just need paaristumata elektronid vesiniku või metalli aatomite elektronidega ühisteks paarideks. Sellepärast on lämmastik ühendites vesinikuga või metallidega kolmevalentne, hapnik ja väävel kahevalentsed, fluor ning kloor ühevalentsed.

Lämmastiku, hapniku, fluori ja kloori aatomite omavahelisel ühinemisel molekulideks N_2, O_2, F_2 ja Cl_2 toimub ühinevate aatomite *p*-elektronide paaristumine. Siis kuuluvad paaristunud elektronid mõlemale aatomile. Näiteks fluori (F_2) molekulis:



Väävel ja kloor ilmutavad hapnikuühendites valentsi, mis ei võrdu paaristumata elektronide arvuga aatomi normaalolekus: väävel 4 ja 6, kloor 3, 5, 7. Niisuguste valentsi väärtuste esinemise võimalus on seoses aatomite üleminekuga *ergastatud olekusse*, millega kaasneb paaristunud elektronide lahkuminek. Ühes rakus olnud paaristunud elektronide lahkuminek suurendab aatomi valentsi kahe ühiku võrra. Üleminekut ergastatud olekusse ja valentsi kasvu võib kujutada skeemi abil (joonis 13).

Aatomi ergastamine nõuab energiakulu, mida kompenseerib aatomeid teineteisega siduvate elektronipaaride tekkimisel eralduv energia.



Joon. 13. Aatomi valentsi suurenemine ergastatud olekusse ülemineku tagajärjel

Küsimused.

1. Missuguste elementide aatomite vahel tekib kovalentne side?
2. Väljendada skeemina järgmiste molekulide moodustumine: a) O_2, N_2, b) CH_4.
3. Millega on seletatav aatomi valentsi tõus üleminekul ergastatud olekusse?

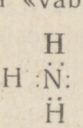
§ 39. Koordinatiivne side. Vaatleme ammooniumkloriidi teket ammoniaagist ja vesinikkloriidist:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Nii ammoniaagi kui ka vesinikkloriidi molekulidel ei ole paaristumata elektrone. Vaatamata sellele reageerivad nad teineteisega, mille tagajärjel tekib keerukam ühend — ammooniumkloriid.

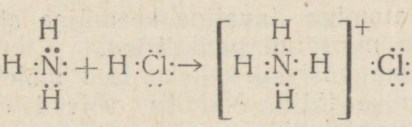
Ühend moodustub siin keemilise sideme arvel, mida nimetatakse *koordinatiivseks*. Koordinatiivne side on kovalentse sideme liik, mis teostub ilma uute elektronipaaride moodustamiseta, ainult ühele reageerivatest aatomitest kuuluva elektronipaari arvel.

Ammoniaagi molekuli koostisse kuuluval lämmastiku aatomil on neli paari elektrone, milledest kolm moodustavad kovalentse sideme kolme vesiniku aatomiga, üks paar elektrone on aga «vaba» ja kuulub ainult lämmastiku aatomile:



Vaba elektronipaari olemasolu lämmastiku aatomil annab võimaluse keerukama ühendi moodustamiseks selle paari ühisel kasutamisel lämmastiku aatomi ja teise aatomi või iooni poolt, millel on vabad energeetilised rakukesed.

Reaktsiooni ammoniaagi ja vesinikkloriidi vahel võib kujutada skeemina järgnevalt:



Nagu skeem näitab, saab lämmastiku aatomi vaba elektronipaar ühiseks lämmastikule ja vesinikule. Keemilise sideme tekkimist võib seletada järgmiselt.

Ammoniaagi molekulis tekib keemiline side lämmastiku ja vesiniku aatomite vahel lämmastiku aatomi kolme *p*-elektroni ja vesiniku aatomite *s*-elektronide arvel. Kuid lämmastiku aatomis jäävad teisele energeetilisele tasemele kaks *s*-elektroni, mis ei võta osa keemilise sideme moodustamisest. NH_3 ja HCl reageerimisel tekib lämmastiku *s*-elektronide vaba paari arvel keemiline side prootoni ja lämmastiku aatomi vahel, mis mitte millegi poolest ei erine teistest sidemetest lämmastiku ja vesiniku vahel ammoniaagi molekulis.

Aatomit või iooni, mis annab oma elektronipaari sideme moodustamiseks, nimetatakse *doonoriks* (lämmastik ammoniaagi molekulis). Aatomit või iooni, mis seda elektronipaari kasutab vaba rakukese täitmiseks, nimetatakse *aktseptoriks*. Sellepärast nimetatakse koordinatiivset sidet teisiti ka *doonor-aktseptorsidemeks*.

Koordinatiivse sideme abil moodustuvad ühendid kuuluvad *kompleksühendite* hulka. Üksikasjalisemalt käsitletakse seda küsimust § 92.

Küsimused.

1. Missugust keemilist sidet nimetatakse koordinatiivseks?
2. Mille poolest erineb koordinatiivne side tavalisest kovalentsest sidemest? Andke seletus ammoniaagi ja ammooniumkloriidi tekkimise näite abil.
3. Kuidas nimetatakse ühendeid, mis on moodustunud koordinatiivse sideme abil?

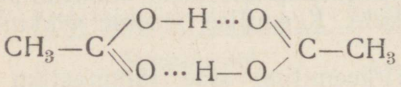
§ 40. Vesinikside. Positiivselt laetud vesinikioonil ei ole elektronkatet, sellepärast ei tõuku ta teiste aatomite ja ioonide elektronkatteist eemale, vaid tõmbub nende poole, moodustades sideme. See side sai nimetuse *vesinikside.* Vesinikside esineb gaasides, vedelikes ja tahketes kehades. Tema tekkimine on assotsiatsiooni peapõhjuseks. *Assotsiatsiooniks* nimetatakse ühe ja sama aine kahe või mitme molekuli ühinemist agregaatideks.

Näiteks võib olla fluorvesinik (HF). Ühe HF molekuli vesiniku aatomit tõmbab tugevasti ligi teise samasuguse molekuli fluori aatomi elektronkate. Selle tulemusena osutub vesinik seotuks mõlema fluorvesiniku molekuli fluori aatomitega:

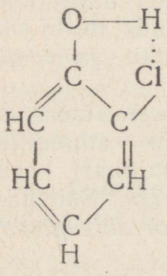
$$H-F\ldots H-F$$

Siin on vesinikul ühe fluori aatomiga tavaline keemiline side, teisega aga vesinikside, mis on märgitud punktiiriga.

Sageli juhtub, et tekivad üsna püsivad kahekordsed molekulid kahe vesiniksideme tekkimise tõttu. Näiteks võivad olla etaanhappe (äädikhappe) kaksikmolekulid:



Vesinikside võib tekkida mitte ainult erinevate molekulide aatomite vahel, vaid ka ühe ja sama molekuli aatomite vahel, näiteks klorofenooli puhul:



Vesinikside on võrdlemisi tugev, kuid siiski tunduvalt nõrgem kui tavaline keemiline side. Nii moodustab vesiniksideme energia 5—10 kcal/mool (21—42 kJ/mool), kuna tavalise sideme energia vesiniku ja hapniku vahel on 109 kcal/mool (457 kJ/mool), sideme energia vesiniku ja fluori vahel aga ulatub 148 kcal/moolini (620 kJ/moolini).

Temperatuuri alanemine soodustab vesiniksideme tekkimist, soojendamine põhjustab enamasti tema katkemise.

Vesiniksideme olemasolu põhjustab mõnede konstantide, eriti sulamis- ja keemistemperatuuri ebanormaalselt kõrgeid väärtusi. Näiteks keeb vesinikkloriid, kus vesinikside puudub, temperatuuril −84° C, aga vesinikfluoriid temperatuuril +20° C.

Küsimused.

1. Missugust keemilist sidet nimetatakse vesiniksidemeks?
2. Millega võib seletada vesiniksideme tekkimist?
3. Mida nimetatakse molekulide assotsiatsiooniks?
4. Kuidas mõjutab vesinikside keemis- ja sulamistemperatuuri?

§ 41. Polaarsed ja mittepolaarsed molekulid. Kui kovalentne side tekib niisuguste elementide aatomite reageerimisel, mille elektronegatiivsus ei ole võrdne, kuid on vähe erinev, siis on ühine elektronipaar molekulis natukene nihutatud elektronegatiivsema elemendi aatomi poole.

Olgu näiteks elemendi A elektronegatiivsus suurem kui elemendil B, s. o. $\varepsilon_A > \varepsilon_B$. A ja B aatomite reageerimisel tekib molekul AB, milles elektronipaar on nihutatud A aatomi poole (A: B). Kui $\varepsilon_B > \varepsilon_A$, siis on molekulis AB elektronipaar nihutatud B aatomi poole (A :B). Mõlemal juhul on elektronipaar neutraalses molekulis AB molekuli moodustavate aatomite positiivsete laengute suhtes nihkunud. Ühel aatomil on positiivse laengu liig, teisel negatiivse laengu liig. Niiviisi tekivad ühes molekulis kaks poolust: positiivne ja negatiivne.

Molekule, mille positiivsete ja negatiivsete laengute tsentrid on nihkunud, nimetatakse *polaarseteks*. Keemilist sidet polaarsetes molekulides nimetatakse *polaarseks sidemeks*. Polaarsete molekulide näideteks võivad olla molekulid HCl, H_2O, NH_3. Nad kujutavad enesest *dipoole*.

Dipooliks nimetatakse süsteemi, milles on kaks suuruse poolest võrdset, kuid vastupidise märgiga elektrilist laengut, mis asuvad teineteisest teatud kauguses.

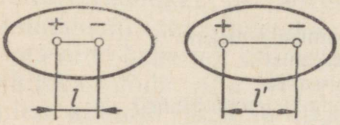
Korrutist dipooli pikkuse l — s. o. molekuli poolustevahelise kauguse ja elektroni laengu e vahel nimetatakse *dipoolmomendiks* ja tähistatakse tähega μ:

$$\mu = l \cdot e$$

Dipoolmoment iseloomustab *molekuli polaarsuse astet.* Et dipooli pikkusel on molekuli mõõtmete suurusjärk, s. o. 10^{-8} cm ja elektroni laeng on $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostaatilist laenguühikut (lü), siis on dipoolmoment 10^{-18} lü · cm. Suurus 10^{-18} on võetud dipoolmomentide ühikuks, teda nimetatakse Debye (loe: debai) ja märgitakse tähega D.[1] Toome mõnede ainete molekulide dipoolmomendid.

HCN	H_2O	NH_3	HCl	HI
$\mu = 2{,}93$ D	$\mu = 1{,}84$ D	$\mu = 1{,}57$ D	$\mu = 1{,}03$ D	$\mu = 0{,}38$ D

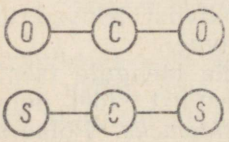
Mida suurem on dipoolmoment, seda tugevamini on väljendatud molekuli polaarsus (joonis 14).



Joon. 14. Erineva polaarsusega molekulide skeemid.

Molekule, millede dipoolmoment on null, nimetatakse *mittepolaarseteks.* Lihtainete — näiteks vesiniku, hapniku ja lämmastiku kaheaatomilised molekulid on mittepolaarsed; kuna elektronipaarid asuvad aatomite vahel sümmeetriliselt, on niisuguste molekulide dipoolmoment null.

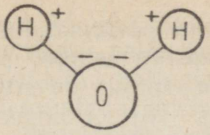
Liitainete mitmeaatomilised molekulid võivad olla polaarsed või mittepolaarsed. Kui molekulis on ainult mittepolaarsed sidemed, siis on selge, et ka molekul on mittepolaarne. Kui aga molekulis on polaarsed sidemed, sõltub molekuli kui terviku polaarsus nii üksikute sidemete polaarsuse astmest kui ka nende sidemete asetusest molekulis.



Joon. 15. CO_2 ja CS_2 molekulide ehitus.

Sageli esinevad juhud, et molekul sisaldab mitu polaarset sidet, kuid molekuli ehituse täieliku sümmeetria tõttu toimub laengute vastastikune kompensatsioon ja molekul muutub mittepolaarseks. Niisugused mittepolaarsed molekulid on näiteks CO_2 ja CS_2 molekulid (joonis 15), vaatamata sellele, et kumbki sidemetest C=O ja C=S on polaarsed.

[1] SI-süsteemi järgi on dipooli pikkuse suurusjärk 10^{-10} m, elektroni laeng on $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ k; järelikult on dipoolmomendi suurusjärk 10^{-29} k · m.



Joon. 16. Vee molekuli ehitus.

Kui aga laengute jaotus molekulis on ebasümmeetriline, siis on molekul *polaarne*. Näitena võib tuua vee molekuli, millel on tunduv polaarsus (joonis 16).

Küsimused.

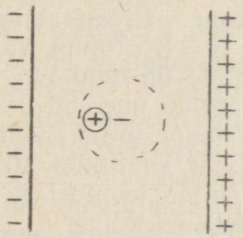
1. Missuguseid molekule nimetatakse a) polaarseteks, b) mittepolaarseteks?
2. Mida nimetatakse a) dipooliks, b) dipoolmomendiks?
3. Mida iseloomustab dipoolmomendi väärtus?
4. Millega on seletatavad juhud, kus polaarsete sidemetega molekulid on mittepolaarsed?

§ 42. Polarisatsioon. Molekuli koostisesse kuuluvad aatomid ja ioonid tavaliselt mõjutavad vastastikku üksteist; see põhjustab elektronkatete asetuse muutumist vastavate tuumade suhtes. Selle tagajärjel muutuvad kovalentse ehitusega molekulid polaarseteks.

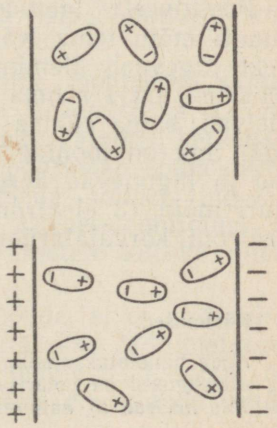
Ioonilistes ühendites mõjub positiivselt laetud ioon negatiivselt laetud iooni elektronkattele, tõmmates seda enda poole; samal ajal tõukab ta negatiivselt laetud iooni tuuma eemale. Nende kahe efekti summaarne toime nihutab positiivse ja negatiivse laengu tsentreid ioonis.

Molekulidele avaldab mõju ka väline elektriväli.

Aatomite, ioonide ja molekulide muutumisi välise elektrivälja mõjul nimetatakse *polarisatsiooniks*. Tehakse vahet *elektronilise* ja *orientatsioonilise* polarisatsiooni vahel. Elektroniline polarisatsioon on elektronide nihkumise tulemus tuuma suhtes. Elektrivälja mõju kutsub esile elektronilise polarisatsiooni mistahes molekulis, mistahes aatomis või ioonis (joonis 17).



Joon. 17. Vesiniku aatomi polarisatsioon.



Joon. 18. Orientatsiooniline polarisatsioon: *ülal* — elektrivälja puudumisel; *all* — elektriväljas.

Polaarsete molekulidega ainetes toimuvat polarisatsiooni nimetatakse orientatsiooniliseks polarisatsiooniks. Ta seisneb selles, et polaarsed molekulid välise elektrivälja mõjul orienteeruvad ruumis vastavalt välja suunale (joonis 18). Polarisatsioon toimub mitte ainult välise elektrivälja mõjul, vaid ka molekulide, aatomite ja ioonide elektriväljade vastastikusel mõjul.

Polarisatsioon etendab keemias suurt osa; sellest olenevad suurel määral mitmesuguste ühendite omadused.

Aatomite polarisatsioonilisi omadusi määrab nende raadius ja elemendi elektronegatiivsus. Mida väiksem on aatomi raadius ja mida suurem on elektronegatiivsus, seda suurem on aatomi polariseeriv toime; mida väiksem on elektronegatiivsus ja mida suurem raadius, seda suurem on aatomi polariseeritavus. Näiteks ülemineku väävlist telluurini aatomite raadiused suurenevad ($r_S = 1{,}04$ Å, $r_{Te} = 1{,}33$ Å), elektronegatiivsused aga ($\varepsilon_S = 2{,}5$, $\varepsilon_{Te} = 2{,}1$). Järelikult kasvab polariseeritavus väävlist telluurini ning ühe ja sama elemendiga — fluoriga — moodustavad nad järjest suureneva polaarsusega ühendeid; alates kovalentselt moodustatud vääveldifluoriidist (SF_2) kuni polaarse telluurdifluoriidini (TeF_2).

Ioonide polarisatsioonilised omadused sõltuvad nende laengust ja raadiusest. Polariseeruvad tavaliselt negatiivselt laetud ioonid; mida suurem on laeng ja raadius, seda suuremal määral ioon polariseerub. Näiteks kahest ioonist Se^{2-} ja Br^-, millel on lähedase suurusega raadiused, polariseerub Se^{2-} tugevamini. Alarühma piirides kasvab ioonide polariseeritavus koos järjenumbri suurenemisega.

Positiivselt laetud ioonide polariseeriv toime on võrdeline nende laengutega ja pöördvõrdeline raadiustega: mida suurem laeng ja mida väiksem raadius, seda tugevamini avaldub polariseeriv toime.

Positiivselt laetud iooni polariseerivale toimele avaldab samuti mõju tema välise kvantkihi struktuur. Polarisatsiooni efekt tugevneb üleminekul 8-st elektronist 18 elektronini väliskihis. Nii on I rühma pea-alarühma elementide ühendid joodiga püsivad, sama rühma kõrvalalarühma elementide ühendid (CuI, AgI) aga on ioonide vastastikuse polarisatsiooni tõttu ebapüsivad ja lagunevad kergesti. Siin avaldub välise kvantkihi struktuuri mõju (8 elektroni pea-alarühma elementide ioonidel ja 18 elektroni kõrvalalarühma elementide ioonidel).

Küsimused.

1. Mida nimetatakse polarisatsiooniks?
2. Missugused on polarisatsiooni liigid?
3. Mis määrab a) aatomite polarisatsiooni, b) ioonide polarisatsiooni?

§ 43. **Molekulidevahelised jõud.** Molekulides on valentsid küllastunud, sellepärast ei saa nad moodustada omavahel valentssidemeid. Sellegipärast võivad molekulid üksteisele mõjuda ja moodustada mitmesuguseid agregaate.

Molekulide vahel mõjuvad kolme liiki jõud, mis tegelikult on ühesuguse iseloomuga: *dipooli-, induktsiooni-* ja *dispersioonijõud.* Kui molekulid on polaarsed, siis lähenemisel orienteeruvad nad üksteise suhtes korrapäraselt: samanimeliselt laetud otsad tõukuvad, aga erinimelised poolused tõmbuvad. Kuna samanimelised poolused on teineteisest kaugemal kui erinimelised, siis kompenseerub vastastikune tõmbumine ainult osaliselt vastastikuse tõukumise poolt. Lõpptulemusena ületab külgetõmme eemaletõukamise. Mida polaarsemad on molekulid, seda tugevamini tõmbuvad nad teineteise poole. Niisugust polaarsete molekulide orientatsioonist tingitud vastastikust toimet nimetatakse *orientatsioonitoimeks.* Seda nähtust tingivaid jõude nimetatakse dipoolijõududeks.

Molekulide soojusliikumine vähendab tunduvalt, eriti temperatuuri tõusul, kindla orientatsiooni võimalust, sellepärast on vastastikune orientatsioonitoime seda nõrgem, mida kõrgem on temperatuur.

Samaaegselt orientatsiooniga toimub molekulide deformatsioon — kõrvalekaldumine normaalsest sisemisest ehitusest. Deformatsioon põhjustab molekulide polarisatsiooni, s. o. dipooli pikkuse suurenemist ja molekulidevahelise mõju tugevnemist.

Polaarse ja mittepolaarse molekuli lähenemisel teineteisele tekitab polaarse molekuli püsiv dipool mittepolaarses molekulis ajutise dipooli, mille tõttu molekulid vastastikku tõmbuvad. Niisugust molekulide vastastikust toimet nimetatakse *induktsiooniks;* seda põhjustavad induktsioonijõud. Erinevalt orientatsioonist ei sõltu induktsioon temperatuurist. Induktsiooni efekt ei ole suur, kuid ta etendab tunduvat osa juhul, kui tugevasti polaarne molekul mõjutab molekuli, millel puudub dipoolmoment, kuid mis on kergesti polariseeritav.

Kahe mittepolaarse molekuli lähenemine põhjustab samuti vastastikust mõjutamist, sest elektronide tiirlemise ja aatomituumade võnkliikumiste tagajärjel tekivad aatomis hetkelised dipoolid. Hetkeliste dipoolide ilmumine põhjustab molekulidevahelise, niinimetatud *dispersioonitoime.* Seda toimet tingivaid jõude nimetatakse dispersioonijõududeks. Dispersioonitoime on omane kõikidele molekulidele — nii polaarsetele kui ka mittepolaarsetele.

Eespool vaadeldud molekulidevahelisi jõude, s. o. molekulide vastastikust toimet tingivaid jõude, nimetatakse üldnimetusega *van der Waalsi jõududeks* (hollandi teadlase J. van der Waalsi nime järgi). Molekulidevahelise toime energia on tundu-

valt väiksem tüüpilise keemilise sideme energiast, kuid ta on küllaldane molekulide liitmiseks (agregaatide moodustamiseks).

Missugusel määral ühed või teised jõud võtavad osa molekulidevahelistest reaktsioonidest, see oleneb molekulide eneste omadustest: dipoolmomendist ja polariseeritavusest. Kui molekulil on suur dipoolmoment (vesi), on ülekaal dipoolijõududel, kui molekulil on suur polariseeritavus (HI), ilmnevad peamiselt dispersioonijõud.

Molekulidevahelised jõud määravad pinnanähtusi, eriti adsorptsiooni. Üksikasjaliselt on adsorptsiooni käsitletud § 50.

Küsimused.

1. Missuguseid jõude nimetatakse van der Waalsi jõududeks?
2. Missugust molekulidevahelist toimet nimetatakse orientatsiooniks? Kuidas mõjub sellele temperatuuri tõstmine?
3. Missugust molekulidevahelist toimet nimetatakse a) induktsiooniks, b) dispersiooniks?

§ 44. Aine kristalne ja amorfne olek. Kristallide sisemine ehitus. Tahked ained esinevad kristalsetena ja amorfsetena. Erinevus kahe oleku vahel ilmneb eriti nende suhtumises soojendamisesse. Kristalsed ained sulavad rangelt kindlal temperatuuril. Amorfsetel ainetel ei ole täpset sulamispunkti; soojendamisel pehmenevad nad aegamööda ja lähevad üle vedelasse või sitkesse olekusse. Amorfsete ainete sisemist ehitust iseloomustab molekulide korrapäratu asetus.

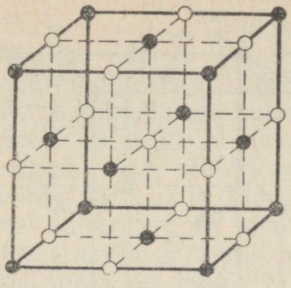
Olenevalt tingimustest, milles toimus üleminek tahkesse olekusse, võib üks ja seesama aine olla kas kristalne või amorfne. Sellepärast ei räägita praegusel ajal mitte kristalsetest ja amorfsetest ainetest, vaid *aine kristalsest ja amorfsest olekust.*

Aine kristalset olekut iseloomustab kristalli moodustuvate osakeste korrapärane asetus ruumis, *kristallivõre* ehk *ruumvõre* teke. Osakeste paigutuse keskpunkte kristallis nimetatakse *ruumvõre sõlmpunktideks* ehk *võresõlmedeks.*

Osakeste korrapärase asetuse tõttu ruumis on kristallidel (monokristallidel) kindel, ühel või teisel geomeetrilisel kujul põhinev struktuur. Näiteks kivisoola (NaCl) monokristallidele on iseloomulik kuubi kuju (joonis 19).

Väga suurele hulgale kristallidest on iseloomulik *anisotroopia* — omaduste (soojusjuhtivus, elektrijuhtivus, mehaaniline vastupidavus, lahustumise kiirus jt.) erinevus mitmetes suundades.

Kristallide mitmekesisuse võib kokku võtta kuude põhilisse kristallograafilisse süsteemi. Igaühes neist kuuest süsteemist on erinevatel kristallide tüüpidel tahkudevahelised nurgad võrdsed, sellepärast nimetatakse kristallograafilisi süsteeme ka *süngooniateks* (võrdseid nurki omavateks).



Joon. 19. NaCl kristalli skeem.

Olenevalt kristallisatsiooni tingimustest võib ühe ja sama aine kristallide väliskuju olla väga mitmesugune. Võivad muutuda tahkude mõõtmed ja kuju, servade pikkus. Kuid kuidas ka ei oleks moonutatud kristalli vorm, nurgad tema tahkude vahel jäävad muutumatuiks, omavad kindla suuruse, mis on iseloomulik antud aine kristallidele (kahetahuliste nurkade jäävuse seadus).

Igas kristallivõres võib eraldada teatud osa, mis antud kristallis reeglipäraselt kordub; seda nimetatakse *kristalli elementaarrakukeseks*. Kristalli elementaarrakuke on kristallivõre väikseim osa, mis iseloomustab veel võre struktuuri iseärasusi. Kogu kristall koosneb tohutust hulgast üksteise kõrvale asetatud elementaarrakukestest.

Olenevalt kristallivõre sõlmpunktides asuvate osakeste liigist eristatakse nelja võre põhitüüpi: *iooni-, aatomi-, molekuli-* ning *metallivõret*.

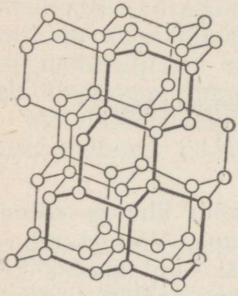
Ioonivõrega kristallides on ioonid seaduspäraselt vaheldumisi asuvateks osakesteks võresõlmedes. Ioonivõresid moodustavad paljud soolad, oksiidid ja alused. Näiteks võib olla naatriumkloriid (joonis 19). Naatriumkloriidi kristallis asuvad naatrium- ja kloriidioonid regulaarse süsteemi ruumvõre sõlmpunktides; selle süsteemi elementaarrakuke kujutab enesest kuupi. Naatriumkloriidi kristallis on iga naatriumioon ümbritsetud kuue kloriidiooniga ja iga kloriidioon on ümbritsetud kuue naatriumiooniga.

Iooniühenditele on iseloomulik kõrge sulamis- ja keemistemperatuur. Näiteks sulab naatriumkloriid temperatuuril 800° C ja keeb temperatuuril 1413° C.

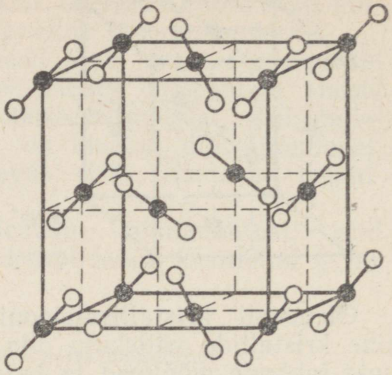
Aatomivõrega kristall on ehitatud aatomitest. Näiteks teemandi kristallis on kõikides kristallivõre sõlmpunktides süsiniku aatomid, kusjuures iga süsiniku aatom on kovalentse sidemega seotud nelja teise süsiniku aatomiga.

Ka mõned liitained moodustavad aatomivõresid, näiteks räni-karbiid (SiC) (joonis 20). Tema kristallivõre sõlmpunktides asuvad süsiniku ja räni aatomid, mis on omavahel seotud ühiste elektronipaaridega.

Molekulivõre on orgaanilistel ühenditel, jääl, ammoniaagil, tahkel süsinikdioksiidil (joonis 21) ja teistel ainetel. Nende kris-



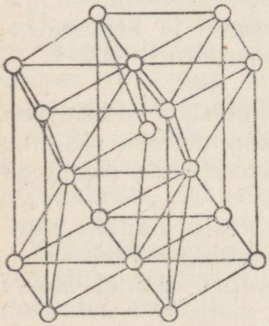
Joon. 20. SiC kristalli skeem.



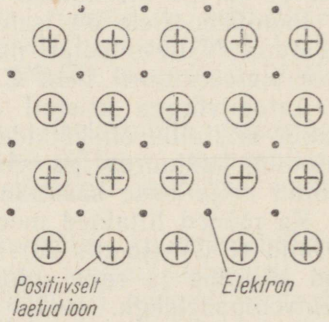
Joon. 21. CO_2 kristalli skeem.

tallide võresõlmedes on korrapäraselt polaarsed või mittepolaarsed molekulid. Molekulid on omavahel nõrgalt seotud, sellepärast iseloomustab molekulaarse struktuuriga kristalle väiksem kõvadus ja madalam sulamistemperatuur kui kristallidel, mille võre struktuur on tingitud ioonilisest või kovalentsest sidemest.

Vaadeldud võredest erinevad metallivõred (joonis 22). Vastavalt kaasaegsetele kujutlustele on metallivõre sõlmpunktides positiivsed ioonid, mille vahel liiguvad erilises, nn. vabas olekus olevad elektronid (joonis 23). Need on tuumaga kõige nõrgemini seotud valentselektronid. Nad moodustavad nagu elektrongaasi, mis ümbritseb ioone. Positiivsete ioonide vahel asuvatel elektronidel ei ole sidet üksikute ioonidega, vaid nad on üldised ja kuuluvad kõikidele metallioonidele antud kristallis.



Joon. 22. Metallilise magneesiumi kristalli skeem.



Joon. 23. Metallivõre skeem.

Metalli ioonide «kollektiivi» ja elektronide «kollektiivi» vastastikusest toimest tingitud sidet nimetatakse *metalliliseks sidemeks*. See side on tavaliselt väga vastupidav. Tema vastupidavusega on seletatavad metallide enamikule omane kõvadus, väike lenduvus ning kõrge sulamis- ja keemistemperatuur. Metallilisest sidemest on tingitud metallide niisugused iseloomulikud omadused nagu läige, plastilisus, fotoefekt, elektri- ja soojusjuhtivus.

Nimetatud nelja sidemeliigi tüüpilistele vormidele vastavate kristallide kõrval on olemas kristalle, milledes side kujutab enesest vastastikuse toime mitme tüübi kogumit. Näiteks magneesiumoksiidis on iooni- ja aatomiside: magneesiumi aatomid on omavahel seotud kovalentse sidemega, hapnikuga aga ioonilise sidemega.

Üks tähtsamaid kristalli iseloomustavaid suurusi on *võrekonstant* — kõige väiksem kaugus kahe naaberosakese tsentri vahel elementaarrakukeses. Seda suurust määratakse röntgenomeetriliselt. Teades võrekonstanti, on kerge arvutada kristalli moodustavate osakeste (aatomite, ioonide) efektiivset raadiust. Efektiivne raadius näitab, missuguse piirini osakeste tsentrid kristallide moodustamisel üksteisele läheneda võivad.

Vaadeldes kristalli moodustavaid osakesi kui kerasid, mis paiknevad tihedaima pakingu viisil, võib arvestada, et võrekonstant võrdub efektiivsete raadiuste summaga:

$$d = r_1 + r_2$$

Ühesugustest osakestest koosnevas kristallivõres $d = 2r$, järelikult

$$r = \frac{d}{2}$$

Näitena võtame naatriumi kristalli. Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud, et selle kristalli võrekonstant on 3,72 Å. Siit on kerge arvutada naatriumi aatomi efektiivset raadiust:

$$r_{Na} = \frac{3{,}72}{2} = 1{,}86 \text{ Å}$$

Kui on teada kristallivõresse kuuluva ühe iooni raadius, siis saab võrekonstandi abil arvutada teise iooni efektiivse raadiuse:

$$r_{(otsitav)} = d - r_{(tuntud)}$$

Esimestena määrati võrdlemisi täpselt fluoriidiooni F^- (1,33 Å) ja oksiidiooni O^{2-} (1,32 Å) efektiivsed raadiused. Nende abil leiti teiste ioonide efektiivsed raadiused. Nii, määrates NaF kristallivõre konstandi (2,31 Å), võib arvutada Na^+-iooni efektiivse raadiuse:

$d_{NaF} = r_{Na^+} + r_{F^-} = 2{,}31$ Å

Siit

$r_{Na^+} = 2{,}31 - 1{,}33 = 0{,}98$ Å

Teades NaCl võrekonstanti (2,79 Å), võib määrata Cl^--iooni raadiuse:

$d_{NaCl} = r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 2{,}79$ Å

Siit

$r_{Cl^-} = 2{,}79 - 0{,}98 = 1{,}81$ Å

Kristalli moodustavate osakeste mõõtmetega on seotud koordinatsiooniarv. See arv iseloomustab osakeste (ioonide, aatomite või molekulide) hulka, mis kristallivõres asuvad vahetult antud osakese mõjupiirkonnas. Koordinatsiooniarv on tavaliselt 3, 4, 6, 8, 12. Näiteks tseesiumkloriidi kristallis on Cs^+-ioon ümbritsetud kaheksa Cl^--iooniga ja iga Cl^--ioon kaheksa Cs^+-iooniga. Järelikult on CsCl võre koordinatsiooniarv 8. Samasugune koordinatsiooniarv on iseloomulik metallidele naatrium, kaalium, magneesium, tsink, kaadmium, titaan, vanaadium jt. Niisuguste metallide kristallivõredes nagu alumiinium, plii, vask, hõbe, kuld ja nikkel on koordinatsiooniarv 12.

Mõnedel ainetel on tahkes olekus ainult üks kindel kristalliline struktuur, teised on võimelised eksisteerima kahes või mitmes kristallivormis. Ühe ja sama keemilise koostisega aine esinemist mitmesugustes kristalsetes modifikatsioonides nimetakse *polümorfismiks*. Näiteks väävel kristalliseerub olenevalt tingimustest kas monokliinses või rombilises süsteemis.

Polümorfism on looduslike ühendite seas väga levinud. Näiteks kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$) moodustab mineraalid kaltsiit (heksagonaalsest süsteemist) ja aragoniit (rombilisest süsteemist); titaandioksiid (TiO_2) esineb mineraalidena anataas, rutiil ja brukiit, mis üksteisest erinevad kristallide struktuuri poolest; süsinik esineb heksagonaalsel ja kuubilisel kujul (grafiit ja teemant).

Järelikult võivad polümorfsetes vormides esineda nii liit- kui ka lihtained. Polümorfismi erijuhuks on allotroopia (§ 9) — lihtainete polümorfism.

Paljudel keemilise iseloomu poolest lähedastel, kuigi koostise poolest erinevatel ainetel on ühesugune või ligikaudu sama kristallivorm. See nähtus sai nimetuse *isomorfism*. Isomorfismi näiteks võivad olla kahevalentsete metallide sulfaadid, mille kristallisatsioonivee koefitsient on ühesugune:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Isomorfsed ained võivad üheskoos kristalliseeruda, moodustades segakristalle või tahkeid lahuseid. Ruumvõre iseloom oleneb suurel määral tema sõlmpunkte täitvate osakeste mõõtmetest. Kui ioonide raadiused on võrdsed või mõõtmete poolest vähe erinevad, siis võivad ioonid kristallides teineteist asendada, moodustades segakristalle. See tähendab, et ained, mille koostisesse kuuluvad niisugused ioonid, on isomorfsed. Näiteks kaaliumkloriidi (KCl) ja kaaliumbromiidi (KBr) negatiivsete ioonide raadiused on suuruse poolest lähedased ($r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å; $r_{Br^-} = 1{,}96$ Å), sellepärast moodustavad KCl ja KBr peaaegu identsed võred.

Ioonid, millede raadiused mõõtmete poolest tugevasti erinevad, ei ole võimelised kristallides teineteist asendama. Järelikult neid ioone sisaldavad ained ei saa moodustada segakristalle, s. t. nad ei ole isomorfsed.

Küsimused.

1. Mis iseloomustab kristallide sisemist ehitust?
2. Milles seisneb kristallidele iseloomulik anisotroopia nähtus?
3. Loetleda kristallivõrede põhitüübid. Mis iseloomustab iga tüüpi?
4. Mida nimetatakse võrekonstandiks?
5. Milles seisneb a) polümorfismi, b) isomorfismi nähtus?

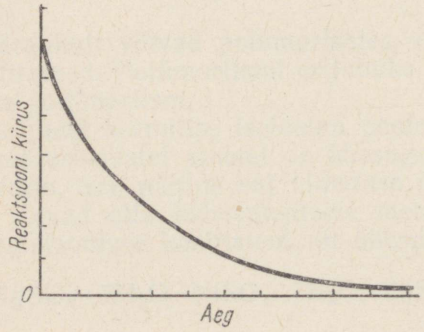
V PEATÜKK

KEEMILINE KINEETIKA JA KEEMILINE TASAKAAL

§ 45. Keemiliste reaktsioonide kiirus. Õpetust keemiliste reaktsioonide kiirusest nimetatakse *keemiliseks kineetikaks.* Reaktsiooni kiirust mõõdetakse *reageerivate ainete kontsentratsiooni muutusega ajaühikus.* Kontsentratsiooni väljendatakse tavaliselt aine gramm-molekulide arvuga liitris ja aega minutites või sekundites. Kui näiteks aine lagunemisreaktsiooni kiirus on 0,4 mooli/l minutis, siis tähendab see, et minuti jooksul on lähteaine kontsentratsioon vähenenud 0,4 mooli võrra liitris.

Igasuguse reaktsiooni kiirus oleneb reageerivate ainete iseloomust ja tingimustest, milles reaktsioon toimub. Tähtsamateks reaktsiooni kiirust mõjutavateks faktoriteks on *reageerivate ainete kontsentratsioon, temperatuur ja katalüsaator.*

Reageerivate ainete kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele. Massitoimeseadus. Keemilise reaktsiooni kiirus oleneb reageerivate ainete kontsentratsioonist: mida suurem on kontsentratsioon, seda rohkem molekule on ruumalaühikus, seda sagedamini põrkavad nad kokku, muundudes reaktsiooniproduktideks, ja järelikult seda kiiremini kulgeb reaktsioon. Aja jooksul keemilise reaktsiooni kiirus väheneb (joonis 24). See on seletatav asjaoluga, et reageerivate ainete kontsentratsioon pidevalt väheneb ja molekulide kokkupõrkamise tõenäosus muutub väiksemaks.



Joon. 24. Reaktsiooni kiiruse olenevus ajast.

Reaktsiooni kiiruse sõltuvuse uurimine reageerivate ainete kontsentratsioonist viis massitoimeseaduse avastamisele (1867. a.).

Keemilise reaktsiooni kiirus on jääva temperatuuri puhul võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.

Seega, reaktsiooni puhul

$$A+B=AB$$

väljendub massitoimeseadus võrrandiga:

$$v=k\cdot[A]\cdot[B],$$

kus v on reaktsiooni kiirus; nurksulud tähistavad ainete A ja B kontsentratsioone, k on tegur, mida nimetatakse *reaktsiooni kiiruskonstandiks.* See konstant näitab reageerivate ainete iseloomu mõju keemilise protsessi kiirusele; tema väärtus muutub temperatuuriga, kuid ei sõltu reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonidest.

Kui ainete A ja B kontsentratsioonid võrduvad ühega, s. o. $[A]=[B]=1$, siis $v=k$. Järelikult *keemilise reaktsiooni kiiruskonstant võrdub arvuliselt reaktsiooni kiirusega, kui iga reageeriva aine kontsentratsioon on 1 mool/liiter.*

Näiteks vesinikjoodiidi tekkimise protsessi puhul

$$H_2+I_2=2HI$$

on vastavalt massitoimeseadusele reaktsiooni kiiruse väljendus järgmine:

$$v=k\cdot[H_2]\cdot[I_2]$$

Vee tekkimise puhul:

$$2H_2+O_2=2H_2O,$$

kus reaktsiooni toimumiseks on vajalik kahe vesiniku molekuli ja ühe hapniku molekuli samaaegne kokkupõrkamine, väljendub reaktsiooni kiirus võrrandiga:

$$v=k\cdot[H_2]\cdot[H_2]\cdot[O_2]=k\cdot[H_2]^2\cdot[O_2]$$

Üldkujul on reaktsiooni

$$mA+nB=C$$

puhul massitoimeseaduse matemaatiline väljendus järgmine:

$$v=k[A]^m\cdot[B]^n$$

Reaktsiooni kiiruse võrrandis on iga reageeriva aine kontsentratsioonil astendaja, mis arvuliselt võrdub aine valemi koefitsiendiga keemilises võrrandis.

Kasutades massitoimeseadust võib arvutada reaktsiooni kiiruse muutuse olenevalt reageerivate ainete kontsentratsiooni muutusest.

Näide 1. Kuidas muutub NO_2 tekkimise reaktsiooni kiirus

$$2NO+O_2=2NO_2,$$

kui vähendada gaasisegu ruumala kaks korda?

Lahendus. Tähistame [NO] ja [O_2] enne ruumala muutmist vastavalt a ja b. Siis

$$v=k\cdot[NO]^2\cdot[O_2]=k\cdot a^2\cdot b$$

Ruumala vähenemisel kaks korda suureneb NO ja O_2 kontsentratsioon kaks korda ja reaktsiooni kiirus võrdub

$$v=k\cdot(2a)^2\cdot 2b=k\cdot 8a^2\cdot b$$

Järelikult, reaktsiooni kiirus suureneb kaheksa korda.

Näide 2. Kuidas muutub reaktsiooni kiirus

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+H_2SO_3+S,$$

kui lahjendada reageeriva segu lahus kolm korda?

Lahendus. Tähistame [$Na_2S_2O_3$] enne lahjendamist tähega a ja [H_2SO_4] tähega b. Siis

$$v=k\cdot[Na_2S_2O_3]\cdot[H_2SO_4]=k\cdot a\cdot b$$

Lahuse lahjendamisel kolm korda vähenevad $Na_2S_2O_3$ ja H_2SO_4 kontsentratsioonid niisama palju korda:

$$[Na_2S_2O_3]=\frac{1}{3}a;\quad [H_2SO_4]=\frac{1}{3}b$$

Reaktsiooni kiirus uutes tingimustes on:

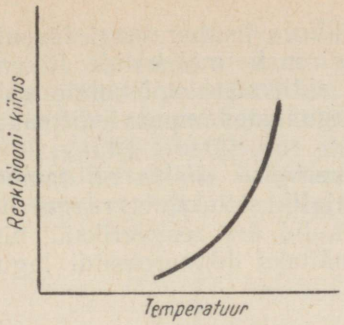
$$v=k\cdot\frac{1}{3}a\cdot\frac{1}{3}b=k\cdot\frac{1}{9}a\cdot b$$

Järelikult reaktsiooni kiirus väheneb üheksa korda.

Keerulise, mitme vahereaktsiooni kaudu kulgeva keemilise protsessi kiiruse määrab kõige aeglasemalt kulgeva vahereaktsiooni stöhhiomeetriline võrrand.

Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele. Temperatuuri tõus põhjustab tavaliselt reaktsiooni kiiruse järsu tõusu (joonis 25). Reaktsiooni kiiruse kvantitatiivset olenevust temperatuurist iseloomustab *van't Hoffi reegel* (1852—1911): *temperatuuri tõusmisel 10 kraadi võrra kasvab reaktsiooni kiirus 2—4 korda.* Seda reeglit väljendatakse matemaatiliselt järgmiselt:

$$v_{t_2}=v_{t_1}\cdot\gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}},$$



Joon. 25. Reaktsiooni kiiruse olenevus temperatuurist.

kus v_{t_2} on reaktsiooni kiirus pärast temperatuuri tõusu temperatuurini t_2; v_{t_1} — reaktsiooni algkiirus temperatuuril t_1; γ — reaktsiooni temperatuuritegur, s. o. arv, mis näitab, mitu korda reaktsiooni kiirus suureneb reageerivate ainete temperatuuri tõstmisel 10 kraadi võrra.

Näide. Kuidas kasvab reaktsiooni kiirus temperatuuri tõusmisel 10° kuni 50° C, kui reaktsiooni temperatuuritegur on 4?

Lahendus.

$$v_{50} = v_{10} \cdot 4^{\frac{50-10}{10}} = v_{10} \cdot 4^4 = v_{10} \cdot 256$$

Vastus: reaktsiooni kiirus kasvab 256 korda.

On teada, et keemiline reaktsioon molekulide vahel toimub ainult nende vahetul kokkupuutumisel. Gaaside kineetilise teooria alusel tehtud arvutused näitasid, et mitte iga kokkupõrge reageerivate osakeste vahel ei põhjusta nende vastastikust mõjustamist ja uue aine tekkimist.

Keemiliste reaktsioonide juures toimub sidemete katkemine reageerivate ainete molekulides ja uute sidemete moodustumine, mille tulemusena tekivad uued ühendid. Reageerivate osakeste kokkupuutumise kestus kokkupõrkamisel on niivõrd lühike, et reageerida «jõuavad» ainult küllalt aktiivsed molekulid. Aktiivseteks nimetatakse molekule, millel on teatud energia liig võrreldes antud molekulide keskmise energiaga.

Temperatuuri tõusul kasvab molekulide liikumiskiirus, seoses sellega kasvab ruumalaühikus ka nende kokkupõrgete arv ajaühikus. Kuid reaktsiooni kiiruse järsu suurenemise peapõhjus temperatuuri tõusul ei seisne selles. Molekulide kokkupõrgete arv kasvab võrdeliselt absoluutse temperatuuri ruutjuurega ($\sqrt{T}$). Reageerivate ainete soojendamisel temperatuurist 0° kuni 100° C kasvab molekulide liikumiskiirus 1,2 korda ($\sqrt{373} : \sqrt{273}$), reaktsiooni kiirus aga kolmega võrduva temperatuuriteguri puhul 59 tuhat korda:

$$V_{373} = V_{273} \cdot 3^{\frac{373-273}{10}}$$

On täiesti selge, et reaktsiooni kiirus temperatuuri tõusul ei kasva nii järsult sellepärast, et suureneb molekulide liikumiskiirus, vaid sellepärast, et kasvab aktiivsete molekulide suhteline hulk. Järelikult võib antud tingimustes muuta mitteaktiivseid molekule aktiivseteks.

Üheks reageerivate ainete aktiveerimise viisiks on temperatuuri tõstmine. Energiat, mis on vajalik selleks, et reageerivate ainete ühes moolis sisalduvad molekulid ära reageeriksid, nimetatakse *aktiveerimisenergiaks*. Nii näiteks diklooroksiidi lagunemise reaktsiooni

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$$

aktiveerimisenergia on 21 kcal/mool (88 kJ/mool).

Eespool käsitletud temperatuuri mõju kehtib tavaliste reaktsioonide kiiruse kohta. Kuid on olemas niinimetatud *ahelreaktsioonid*, kus ühe osakese aktiveerimine põhjustab terve rea teiste osakeste osavõtu reaktsioonist. Näiteks vesinikkloriidi tekkimine

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

kulgeb kõrgendatud temperatuuril või tugeval valgustamisel peaaegu silmapilkselt. Uurimised näitasid, et reaktsioon kloori ja vesiniku vahel koosneb suurest hulgast üksikutest lülidest. Temperatuuri tõus või valguse mõju soodustavad vabade kloori aatomite ilmumist:

$$Cl_2 = 2Cl$$

Kumbki tekkinud kloori aatomitest on reaktsioonivõimeline ja moodustab kokkupõrkel vesiniku molekuliga HCl molekuli:

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

Vesiniku aatom evib samuti küllalt suurt energiat ja kokkupõrkel kloori molekuliga moodustab HCl molekuli:

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

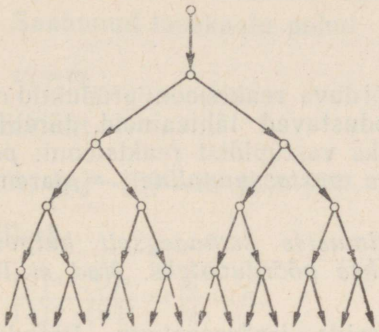
Kloori aatom reageerib omakorda vesiniku molekuliga jne. Iga aktiveeritud kloori molekul põhjustab kuni 100 000 vesinikkloriidi molekuli tekkimist.

Nii kujutab reaktsioon kloori ja vesiniku vahel enesest pikka, järjestikku kulgevate elementaarprotsesside ahelat. Ahela katkemine pole võimalik kloori aatomi kokkupõrkel vesiniku molekuliga, vaid vesiniku või kloori aatomiga:

$$Cl + H = HCl$$

$$Cl + Cl = Cl_2$$

Kuid niisuguse kokkupõrke tõenäosus on väga väike, sest vabade aatomite kontsentratsioon gaasisegus on molekulide kontsentratsiooniga võrreldes tühine. Mõnikord moodustab ahelreaktsioonil üks aktiivne osakene kaks või enam uut aktiivset osakest, milledest igaüks alustab uut ahelat (joonis 26). Niisuguseid reaktsioone nimetatakse *hargneva ahelaga* reaktsioonideks. Näitena võib tuua vesiniku oksüdeerimise hapnikuga teatud tingimustes.



Joon. 26. Hargneva ahelaga reaktsiooni skeem.

Alguse ahelale annab reaktsioon

$$H_2+O_2=2OH$$

Edasi ahel hargneb:

$$OH+H_2=H_2O+H;\ H+O_2=OH+O;\ O+H_2=OH+H \text{ jne.}$$

Põhjalikke uurimisi ahelreaktsioonide alal on läbi viinud silmapaistev nõukogude teadlane akadeemik N. N. Semjonov[1]. Tema väljatöötatud hargnevate ahelreaktsioonide teoorial on eriti suur tähtsus põlemis- ja plahvatusprotsesside mõistmisel.

Juhul kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained, avaldab protsessi kiirusele suurt mõju rõhu muutmine, kuna sel juhul muutub reageerivate komponentide kontsentratsioon.

Küsimused.

1. Millega mõõdetakse keemiliste reaktsioonide kiirust? Missugustest teguritest see oleneb?
2. Miks temperatuuri tõusmisel kasvab reaktsiooni kiirus järsult?
3. Kuidas sõnastatakse a) massitoime seadust, b) van't Hoffi reeglit?
4. Mis on aktiveerimisenergia?
5. Missuguseid reaktsioone nimetatakse ahelreaktsioonideks?

[1] Nimetatud tööde eest omistati talle Nobeli preemia. *Toim.*

§ 46. Keemiline tasakaal. Tavaliselt võivad reaktsiooni produktid teineteisega reageerides moodustada lähteaineid. Näiteks süsinikdioksiid ja vesinik reageerivad kuumutamisel teineteisega, moodustades süsinikoksiidi ja veeauru. Samades tingimustes reageerivad süsinikoksiid ja veeaur teineteisega, moodustades lähteaineid — süsinikdioksiidi ja vesinikku. Mõlemaid reaktsioone võib väljendada ühe ühise võrrandiga, asendades võrdusmärgi pöörduvuse märgiga, s. o. kahe vastupidiselt suunatud noolekesega:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

Toodud näitest on näha, et pöörduva reaktsiooni produktid reageerivad jälle omavahel ja moodustavad lähteaineid. Järelikult antud temperatuuril toimuvad kaks vastupidist reaktsiooni: *pärisuunaline* — vasakult paremale ja *vastassuunaline* — paremalt vasakule.

Reaktsioone, mis antud tingimustes samaaegselt kulgevad kahes vastassuunas, nimetatakse pöörduvateks. Nad ei lähe lõpuni.

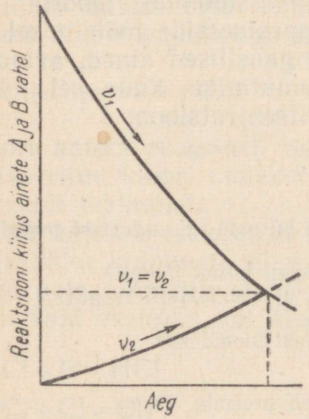
Tutvume niisuguste reaktsioonide iseärasustega. Pöörduva reaktsiooni puhul

$$mA + nB \rightleftarrows pC + qD$$

on massitoime seadusele vastavalt pärisuunalise reaktsiooni kiirus v_1 ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus v_2 järgmised:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$
$$v_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

Pärisuunalise reaktsiooni kiirus aja jooksul väheneb, sest ainete A ja B kontsentratsioonid jäävad järjest väiksemaks ja väiksemaks. Sel määral, kuidas toimub reaktsioon lähteainete



Joon. 27. Pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus.

vahel, suurenevad reaktsiooni produktide C ja D kontsentratsioonid, sellepärast nende vastastikuse toime kiirus, s. o. vastassuunalise reaktsiooni kiirus järk-järgult kasvab. Lõpuks saabub moment, kus pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused saavad võrdseks (joonis 27).

Pöörduva reaktsiooni niisugust olekut, kus pärisuunalise reaktsiooni ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on võrdsed, nimetatakse keemiliseks tasakaaluks.

Saabunud tasakaalu puhul

$$v_1 = v_2$$

Järelikult

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q,$$

millest

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = \frac{k_1}{k_2} = K,$$

kus K on tasakaalukonstant, mis asendab kahe jääva suuruse k_1 ja k_2 suhet.

Tasakaalukonstant ei olene reageerivate ainete kontsentratsioonist, muutub aga temperatuuri muutumisel.

Mida suurem on K, seda suurem on lõpp-produktide kontsentratsioon tasakaalu momendil.

Tasakaalu puhul võrdub igal ajamomendil lähteainete reageerimise tõttu tekkivate molekulide hulk vastassuunalise reaktsiooni tõttu lagunevate molekulide hulgaga. Järelikult tasakaalu saabumisel reaktsioon ei lakka; kahe vastupidise protsessi vahel tekib dünaamiline keemiline tasakaal, mille tõttu nii lähteainete kui ka tekkinud ainete kontsentratsioonid jäävad muutumatuks.

Muutumatute tingimuste puhul säilib keemiline tasakaal kui kaua tahes. Kuid välistingimused ei või alati jääda muutumatuks, sellepärast saab igasugune tasakaal varem või hiljem häiritud, s. o. «... absoluutset paigalseisu, tingimatut tasakaalu pole olemas.»[1] «Igasugune tasakaal on ainult suhteline ja ajutine.»[2]

Teades lähteainete kontsentratsiooni ja tasakaalukonstandi väärtust, saab arvutada tasakaalukontsentratsioone, s. o. kõikide reageerivate ainete kontsentratsioone keemilise tasakaalu korral. Ja vastupidi, tasakaalukontsentratsioonide järgi on kerge arvutada tasakaalukonstanti ja reaktsiooniks võetud ainete algkontsentratsioone.

---

[1] F. Engels. Anti-Dühring, lk. 56.
[2] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 187.

Näide 1. Reaktsiooni

$$CO+H_2O_{aur} \rightleftarrows CO_2+H_2$$

tasakaalukonstant temperatuuril 850 °C võrdub ühega. Algkontsentratsioonid on: $[CO]=0{,}01$ mool/l, $[H_2O]=0{,}03$ mool/l. Määrata kõigi nelja aine kontsentratsioonid tasakaalu korral.

Lahendus. Reaktsiooni võrrand näitab, et igast gramm-molekulist CO ja H_2O moodustub CO_2 ja H_2 kummatki üks gramm-molekul. Kui oletada, et reageerib x mooli CO, siis reageerib ühtaegu ka x mooli H_2O. Samal ajal tekib x mooli nii CO_2 kui ka H_2. Seega ainete kontsentratsioon tasakaalu momendil on:

$$[CO]=0{,}01-x; \qquad [H_2O]=0{,}03-x; \qquad [CO_2]=[H_2]=x.$$

Asetades need suurused tasakaalukonstandi võrrandisse

$$\frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]}=1,$$

saame

$$\frac{x^2}{(0{,}01-x)\cdot(0{,}03-x)}=1$$

$$x^2=0{,}0003-0{,}01x-0{,}03x+x^2; \quad x=0{,}0075$$

Järelikult on ainete kontsentratsioonid tasakaalu puhul:

$[CO]=0{,}01-0{,}0075=0{,}0025$ mool/liiter
$[H_2O]=0{,}03-0{,}0075=0{,}0225$ mool/liiter
$[CO_2]=[H_2]=0{,}0075$ mool/liiter

Näide 2. Võrrandi järgi

$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$$

kulgeva reaktsiooni tasakaal saabus reaktsioonist osavõtvate ainete järgmistel kontsentratsioonidel:

$[H_2]=0{,}004$ mool/liiter, $[I_2]=0{,}025$ mool/liiter, $[HI]=0{,}08$ mool/liiter

Määrata tasakaalukonstant ja joodi ning vesiniku algkontsentratsioonid.

Lahendus. Antud reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtus määratakse võrrandi järgi:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}=K$$

Asetades siia reageerivate ainete kontsentratsioonid tasakaalu puhul, leiame tasakaalukonstandi:

$$\frac{0{,}08^2}{0{,}004\cdot0{,}025}=64$$

Reaktsiooni võrrandist on näha, et ühest molekulist H_2 ja ühest molekulist I_2 tekib kaks molekuli HI. Järelikult kulus 0,08 mooli HI moodustamiseks 0,04 mooli H_2 ja 0,04 mooli I_2. Algkontsentratsioonid olid seega:

$[H_2]=0{,}004+0{,}04=0{,}044$ mool/liiter
$[I_2]=0{,}025+0{,}04=0{,}065$ mool/liiter

Küsimused ja ülesanded.

1. Missuguseid reaktsioone nimetatakse pöörduvaiks?
2. Missugust reageerivate ainete süsteemi olekut nimetatakse keemiliseks tasakaaluks?
3. Mida näitab ja missugustest teguritest oleneb keemilise tasakaalu konstant?
4. Reaktsioon lämmastikoksiidi ja hapniku vahel väljendub võrrandiga

$$2NO+O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Tasakaal saabus järgmiste kontsentratsioonide puhul: [NO]=0,02 mool/liiter; [O_2]=0,3 mool/liiter; [NO_2]=0,06 mool/liiter. Määrata tasakaalukonstant ja hapniku algkontsentratsioon. (Vastus: K=30; [O_2]=0,33 mool/liiter.)

5. Süsinikoksiidi ja veeauru vahel kulgeb pöörduv reaktsioon:

$$CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$$

Tasakaalukonstant võrdub teatud temperatuuril ühega. Määrata kõikide reageerivate ainete kontsentratsioonid tasakaalu korral, kui on teada, et süsinikoksiidi ja veeauru algkontsentratsioonid olid [CO]=[H_2O]=0,02 mool/liiter. (Vastus: [CO]=[H_2O]=[CO_2]=[H_2]=0,01 mool/liiter.)

§ 47. Reaktsioonid heterogeensetes süsteemides. *Süsteemiks* nimetatakse keemias kindlas piiratud ruumalas sisalduvat ainete kogumit. Süsteem võib olla *homogeenne* ehk *ühtlane* (näiteks gaaside segu, suhkru- või soolalahus) või *heterogeenne,* mis koosneb kahest või mitmest füüsikaliste või keemiliste omaduste poolest erinevast ja üksteisest piirpindadega eraldatud osast (näiteks jää ja vesi, mittesegunevad vedelikud, elavhõbe ja vesi, tahkete ainete segu). Heterogeense süsteemi ühtlast, teistest osadest piirpinnaga eraldatud osa nimetatakse *faasiks.* Seega homogeensel süsteemil on üks faas, aga heterogeenne koosneb kahest või mitmest faasist.

Heterogeensetes süsteemides toimuvate reaktsioonide iseärasuseks on see, et nad kulgevad kahe faasi piirpinnal, kus ongi ainult võimalik reageerivate ainete molekulide kokkupõrkamine. Sellepärast pinna suurenemisel ka reaktsiooni kiirus suureneb. Kui üksteisega reageerivad piiratult segunevad vedelikud, mõjub reaktsiooni kiirusele ühe vedeliku difundeerumise kiirus teise: difusiooni tõttu voolab piirpinna juurde järjest rohkem reageerivate ainete alles reaktsiooni astumata molekule. Suur tähtsus reaktsiooni kiiruse suurendamisele on sel juhul vedelike segamisel.

Kui reaktsioonist lahustunud või gaasilise ainega võtab osa tahke aine, oleneb keemilise reaktsiooni kiirus tahke aine pinna suurusest, s. o. tema pihustuse astmest. Tahke aine pihustuse (ehk disperssuse) astme püsimisel, s. t., kui tahke aine pind on praktiliselt jääv, — oleneb reaktsiooni kiiruse muutumine reaktsioonist osavõtva lahustunud või gaasilise aine kontsentratsioonist.

Niisuguse reaktsiooni näiteks võib olla raud(II)oksiidi taandamine (redutseerimine) süsinikoksiidiga:

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$$

Selle reaktsiooni kiirus on võrdeline süsinikoksiidi kontsentratsiooniga; massitoime seaduse matemaatiline väljendus on sel puhul:

$$v = k \cdot [CO]$$

Et tahke aine kontsentratsioon ei esine reaktsiooni kiiruse võrrandis, ei esine ta ka tasakaalukonstandi väljenduses:

$$K = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

Küsimused.

1. Mis on faas?
2. Missugust süsteemi nimetatakse heterogeenseks?
3. Mis mõjutab reaktsiooni kiirust heterogeenses süsteemis?

§ 48. Le Chatelier' printsiip. Keemiline tasakaal säilib ainult jäävatel tingimustel. Kui muutub temperatuur, rõhk (gaasiliste ainete puhul) või reageerivate ainete kontsentratsioon, saab tasakaal häiritud ja kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete tasakaalukontsentratsioonid muutuvad.

Reageerivate ainete tasakaalukontsentratsioonide muutust, mis on esile kutsutud mõne tingimuse muutumisest, nimetatakse tasakaalu nihkeks.

Kui tingimuste muutumisel suurenesid tekkivate ainete, s. o. nende ainete kontsentratsioonid, millede valemid on võrrandi paremal poolel, räägitakse *tasakaalu nihkumisest paremale.* Kui tingimuste muutumine põhjustab kontsentratsiooni suurenemist lähteainetel, mille valemid seisavad võrrandi vasakul poolel, nimetatakse seda *tasakaalu nihkumiseks vasakule.* Keemilise tasakaalu nihkumine tingimuste muutumisel allub reeglile, mida tuntakse A. Le *Chatelier'printsiibi* nime all:

Kui muuta ühte neist tingimustest (temperatuuri, rõhku, kontsentratsiooni), mille puhul süsteem on keemilises tasakaalus, siis nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mis toimib vastu tekitatud muutusele.

Vastutoime kasv, s. o. esilekutsutud tasakaalu nihkumise tagajärjel kogunevate reaktsiooni produktide tekkimine kestab selle momendini, kus süsteem saavutab uue, uutele tingimustele vastava tasakaalu.

Temperatuuri muutuse mõju. Vastavalt Le Chatelier' printsiibile *toimub temperatuuri tõusul tasakaalu nihkumine endotermilise, s. o. soojuse neeldumisega kulgeva reaktsiooni suunas. Temperatuuri langemisel nihkub tasakaal eksotermilise, s. o. soojuse eraldumisega kulgeva reaktsiooni suunas.* Näiteks pöörduva protsessi puhul

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - 13{,}6 \text{ kcal (ehk } -57 \text{ kJ)}$$

temperatuuri tõus nihutab tasakaalu paremale, soodustades seega N_2O_4 lagunemist; temperatuuri langemine nihutab reaktsiooni vasakule, N_2O_4 tekkimise suunas.

Temperatuuri muutmine ei muuda pöörduva protsessi erisuunaliste reaktsioonide kiirusi võrdselt. Temperatuuri tõusul kasvab suuremal määral endotermilise reaktsiooni kiirus; temperatuuri langemisel aga kulgeb eksotermiline reaktsioon kiiremini.

Niisugune päri- ja vastassuunalise protsessi kiiruste võrdsuse häirimine põhjustabki keemilise tasakaalu nihkumise. Reaktsiooni produktide kogunemise ja lähteainete kahanemise tagajärjel muutuvad vastassuunaliste protsesside kiirused jälle võrdseteks, kuid nad erinevad esialgsetest.

Rõhu muutumise mõju. Vastavalt Le Chatelier' printsiibile *nihutab rõhu suurenemine tasakaalu selle reaktsiooni suunas, mis põhjustab molekulide üldarvu vähenemise gaasisegus ja järelikult rõhu vähenemise süsteemis. Vastupidi, rõhu vähenemisel nihkub tasakaal reaktsiooni suunas, kus toimub gaasi molekulide üldarvu suurenemine ning selle tagajärjel rõhu suurenemine süsteemis.*

Nii näitab pöörduva protsessi

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

võrrand, et ühest lämmastiku molekulist ja kolmest vesiniku molekulist tekib kaks molekuli ammoniaaki. Molekulide arvu vähenemise tõttu põhjustab rõhu tõstmine reaktsiooni tasakaalu nihkumist paremale, ammoniaagi tekkimise suunas, millega kaasneb rõhu langemine süsteemis. Vastupidi, rõhu alandamine põhjustab tasakaalu nihkumist vasakule, ammoniaagi lagunemise suunas, millele järgneb rõhu tõus süsteemis.

Neil juhtudel, kus reaktsiooni tulemusena gaasiliste ainete molekulide arv jääb samaks, muutuvad rõhu muutumisel päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused võrdselt ja tasakaal ei nihku. Niisuguste reaktsioonide hulka kuulub näiteks lämmastikoksiidi tekkimine

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

Kontsentratsiooni muutuse mõju. Ühe reageeriva aine kontsentratsiooni suurendamine põhjustab tasakaalu

nihkumise reaktsiooni suunas, mis viib selle aine kontsentratsiooni vähenemisele. Vastupidi, ühe reaktsioonist osavõtva aine kontsentratsiooni vähendamine nihutab tasakaalu selle aine tekkimise suunas. Näiteks reaktsiooni

$$CO + H_2O_{aur} \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

tasakaalu võib nihutada paremale CO või H_2O (veeauru) kontsentratsiooni suurendamisega; CO_2 või H_2 kontsentratsiooni vähendamine põhjustab samuti tasakaalu nihkumist paremale. CO_2 või H_2 kontsentratsiooni suurenemisel, samuti CO või H_2O kontsentratsiooni vähenemisel nihkub tasakaal vasakule.

Le Chatelier' printsiibil on suur praktiline tähtsus. Ta annab võimaluse leida keemilise protsessi kulgemiseks niisugused tingimused, mis kindlustavad toodetava aine maksimaalse saagise. Keemiliste produktide tootmise tehnoloogia põhineb Le Chatelier' printsiibi kasutamisel ja arvestustel, mis põhinevad massitoime seadusel.

Küsimused ja harjutused.

1. Mida nimetatakse tasakaalu nihkeks?
2. Milles seisneb Le Chatelier' printsiip?
3. Millises suunas nihkub tasakaal temperatuuri tõstmisel järgmistes süsteemides?

$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 + 136 \text{ kcal} \quad (\text{ehk} + 570 \text{ kJ})$$
$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43{,}2 \text{ kcal} \quad (\text{ehk} - 181 \text{ kJ})$$

4. Millises suunas nihkub tasakaal rõhu tõstmisel?

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$
$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$
$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

5. Kuidas mõjub CO_2 kontsentratsiooni tõstmine tasakaalule?

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$
$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

§ 49. Katalüüs. *Katalüsaatoriteks nimetatakse aineid, mis muudavad reaktsiooni kiirust, kuid ei kuulu reaktsiooni lõppproduktide koostisesse.*

Katalüsaatori osavõtul kulgeb reaktsioon madalama aktiveerimisenergiaga. Mida madalam aga on aktiveerimisenergia, seda suurem on reaktsiooni kiirus. Näiteks suhkru ja vee vahelisel reaktsioonil

$$\underset{\text{glükoos}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoos}}{C_6H_{12}O_6}$$

on aktiveerimisenergia 32 kcal/mool (134 kJ/mool). Kuid katalüsaatori (lahjendatud väävelhape) osavõtul alaneb aktiveerimisenergia kuni 25,6 kcal/mool (107 kJ/mool). Kui aga see reaktsioon kulgeb fermendi (elava organismi poolt väljatöötatud katalüsaatori) osavõtul, langeb aktiveerimisenergia kuni 9,4 kcal/mool (39,4 kJ/mool). Paljud katalüsaatorid suurendavad reaktsiooni kiirust tuhandeid kordi.

Pöörduvates protsessides muudab katalüsaator võrdsel määral nii päri- kui vastassuunalise reaktsiooni kiirust ja järelikult soodustab kiiremat tasakaalu saabumist, avaldamata seejuures mõju tasakaalukonstandi väärtusele. Tavaliselt katalüsaator kiirendab reaktsiooni kulgu, kuid mõnedel juhtudel kasutatakse tootmise huvides reaktsiooni aeglustavaid katalüsaatoreid.

Reaktsiooni kiiruse muutumist katalüsaatori toimel nimetatakse katalüüsiks.

Eristatakse homogeenset ja heterogeenset katalüüsi. Homogeenseks nimetatakse katalüüsi sel juhul, kui nii katalüsaator kui ka reageerivad ained esinevad samas faasis. Heterogeense katalüüsi puhul on reageerivad ained ja katalüsaator erinevates faasides, teiste sõnadega, katalüsaator moodustab iseseisva faasi. Heterogeense katalüüsi puhul on katalüsaator enamasti tahke aine.

Katalüsaatori mõju reaktsiooni kiirusele on seletatav vaheühendi tekkimisega katalüsaatori ja reageeriva aine vahel. Aeglaselt kulgevat reaktsiooni

$$A+B=AB$$

kiirendab katalüsaator Kat reaktsioonivõimelise vaheühendi AKat tekkimise tõttu:

$$A+Kat=AKat$$

Vaheühend AKat reageerib teise lähteainega B — tekib aine AB (reaktsiooni produkt):

$$AKat+B=AB+Kat$$

Vaadeldud skeem näitab, et katalüsaatori iga osakene võib reaktsioonist osa võtta loendamatu arv kordi, sellepärast on katalüsaatori väike hulk võimeline muundama suurt hulka reageerivat ainet, kusjuures katalüsaator jääb reaktsiooni lõppemisel keemiliselt muutumatuks.

Homogeense katalüüsi näitena toome väävlishappe oksüdeerimise õhuhapnikuga, mis toimub väga aeglaselt:

$$\underset{(A)}{O_2}+\underset{(B)}{2H_2SO_3}=\underset{(AB)}{2H_2SO_4}$$

Kuid lämmastikoksiidi osavõtul kulgeb reaktsioon väga kiiresti järgmiste protsesside tõttu:

$$O_2 + 2NO = 2NO_2$$
(A) (Kat) (AKat)

$$2NO_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + 2NO$$
(AKat) (B) (AB) (Kat)

Nagu võrrandist näha, jääb katalüsaatori (Kat) osa etendav lämmastikoksiid muutumatuks.

Heterogeense katalüüsi puhul toimub reaktsioon ainete vahel katalüsaatori pinnal. Katalüüsile eelneb reageerivate ainete molekulide adsorbeerimine adsorbendi pinna üksikute punktide poolt. Nendel punktidel, mis on saanud *katalüsaatori aktiivsete tsentrite* nimetuse, teevad adsorbeeritud molekulid läbi muutusi, mis kergendavad lõpp-produktide tekkimist. Näiteks kahe molekuli ammoniaagi saamisel ühest molekulist lämmastikust ja kolmest molekulist vesinikust

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

toimub sideme $N \equiv N$ katkemine lämmastiku molekulis ja sideme $H-H$ katkemine kolmes vesiniku molekulis; selleks kulub palju energiat. Iga katkenud side N_2 molekulis küllastub katalüsaatori aatomite arvel; tekib side $N-Kat$, mis otsekohe osaliselt kompenseerib sideme katkestamiseks kulunud energia. Sama sünnib ka vesiniku molekulidega. Selle tulemusena katkevad kõik sidemed lähtemolekulides, energiat kulub tunduvalt vähem, s. o. katalüsaator kergendab protsessi kulgemist.

Sidemed $N-Kat$ ja $H-Kat$ on vähem püsivad kui sidemed lähtemolekulides N_2 ja H_2, sellepärast katkevad nad kergemini ja asenduvad sidemetega $N-H$ ammoniaagis. Seejuures eraldub NH_3 tekkeenergia, katalüsaator aga saab jälle vabaks ja võtab uuesti reaktsioonist osa.

Katalüüsi tähtsus keemias on väga suur. Enamik tööstuslikke keemilisi protsesse on katalüütilised.

Sageli etendavad katalüüsis suurt osa nn. *promootorid*. Väikesel hulgal katalüsaatorile juurdelisatult tõstavad promootorid tugevasti selle aktiivsust, kuigi nad ise ei olegi antud reaktsioonile katalüsaatoriteks. Näiteks väävelhappe tootmise katalüsaatori V_2O_5 aktiivsust tunduvalt tõstvateks promootoriteks on baarium-, alumiinium-, kaalium- jt. oksiidid.

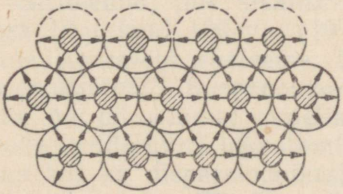
Küsimused.

1. Missugust katalüüsi nimetatakse a) homogeenseks, b) heterogeenseks?
2. Seletada vaheühendite tähtsust katalüüsil.
3. Missugust osa etendab katalüsaator heterogeense katalüüsi puhul?

§ 50. Adsorptsioon. Heterogeense katalüüsi puhul on väga tähtis osa reageerivate ainete molekulide adsorbeerimisel katalüsaatori poolt.

Adsorptsiooniks nimetatakse mitmesuguste ainete kontsentreerumise nähtust tahke aine või vedeliku pinnal. Adsorbeeruda võivad gaasid, aurud, vedelikud ja lahustunud ained. Adsorbeerivat ainet nimetatakse *adsorbendiks.* Parimad adsorbendid on tahked ained.

Adsorptsiooni nähtust võib seletada järgmiselt. Ainete seesmiste kihtide osakesed on kõikides suundades seotud teiste samasuguste osakestega, sellepärast tasakaalustavad nende vahel mõjuvad tõmbejõud üksteist. Pinnakihti moodustavad osakesed on teistsugustes tingimustes. Nendel osakestel tasakaalustuvad ainult aine madalamal asuvate kihtide poole suunatud ja pinna enese tasemel mõjuvad tõmbejõud (joonis 28). Järelikult on pinnakihis asuvatel osakestel molekulide kohesioonjõudude kompenseerimatuse tõttu teatud energiavaru, mida nimetatakse *pinnaenergiaks.* Selle energia arvel toimubki gaasiliste ja lahustunud ainete molekulide külgetõmbamine adsorbendi pinnale.

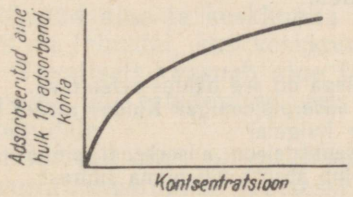


Joon. 28. Aine pinnakihi skeem.

Adsorptsioonil täitub adsorbendi pind järk-järgult adsorbeeritava aine molekulidega: algul täituvad kõige aktiivsemad piirkonnad ja siis kogu pind. Pärast selle täitumist võivad molekulid moodustada teise, kolmanda jne. kihi. Sellepärast eristatakse monomolekulaarset ja polümolekulaarset adsorptsiooni.

Adsorptsiooni protsessi iseloomustab küllastumise nähe, mis tõendab, et kogu pind on üleni kaetud adsorbeeritava ainega. Adsorbeeritava aine hulga sõltuvust aine kontsentratsioonist kujutab kõver joonisel 29, mida nimetatakse *adsorptsiooni isotermiks.*

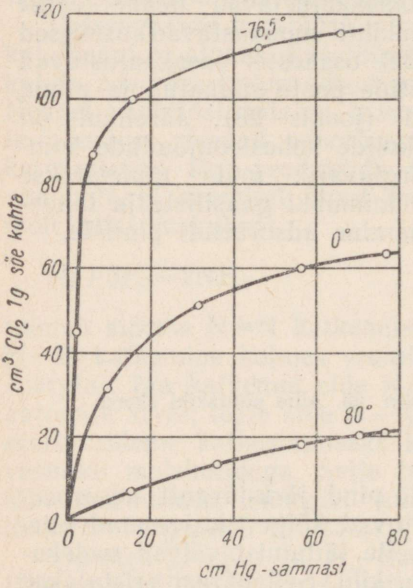
Adsorptsioon on pöörduv protsess, s. t. osa adsorbendi pinna poolt adsorbeeritud molekule lahkub ja läheb tagasi ümbritsevasse keskkonda. Seda nähtust nimetatakse *desorptsiooniks.* Aja



Joon. 29. Adsorptsiooni isoterm.

jooksul saabub adsorptsiooni tasakaal, kus ajaühikus adsorbeerub niisama palju molekule kui neid desorbeerub.

Aine hulk, mida antud adsorbendi teatud hulk adsorbeerib, oleneb nii gaasi või lahustunud aine iseloomust kui ka tingimustest, milles toimub adsorptsioon. Adsorptsiooniprotsess toimub soojuse eraldumisega. Desorptsiooniga kaasneb soojuse neeldumine. Vastavalt Le Chatelier' printsiibile väheneb sellepärast temperatuuri tõusul adsorbeeritava aine hulk; temperatuuri alanemine soodustab aga adsorptsiooni suurenemist (joonis 30).



Joon. 30. CO_2 adsorptsioon söega mitmesugustel tingimustel.

Adsorbeerimisvõime oleneb samuti adsorbendi pinna suurusest: mida suurem see on, seda rohkem ainet antud tingimustel adsorbeerub. Näiteks puusüsi, millel poorse ehituse tõttu on suur pind, on suure adsorbeerimisvõimega.

Adsorptsiooni kasutatakse laialdaselt mitmetel tehnika aladel, näiteks piirituse puhastamiseks puskariõlidest, suhkru puhastamiseks kollast värvi andvatest lisanditest, naftatööstuses bensiini kinnipüüdmiseks looduslikest gaasidest.

Küsimused.

1. Mida nimetatakse adsorptsiooniks? Millega on see nähtus seletatav?
2. Missugune energeetiline efekt kaasneb adsorptsiooniga? Kuidas mõjub temperatuuri muutus adsorbeeritava aine hulgale?
3. Kuidas mõjub gaasi või lahuse kontsentratsioon adsorbendi pinna poolt adsorbeeritud aine hulgale? Kuidas mõjub absorbendi pinna suurus?

VI PEATÜKK

LAHUSED

§ 51. Dispersed süsteemid. Tõelised lahused. Süsteemi, mis koosneb kahest (või enamast) ainest, milledest üks on väga väikeste osakestena jaotunud teises, nimetatake *dispersseks süsteemiks*. Jaotunud ainet nimetatakse *dispersseks faasiks*, ainet aga, millesse dispersne faas on jaotunud, *dispersioonikeskkonnaks*.

Süsteemid, mis sisaldavad dispersse faasi osakesi mõõtmetega 10 μ kuni 100 mμ (10 μm kuni 100 nm) kujutavad enesest jämedispersseid süsteeme. Nende hulka kuuluvad *suspensioonid* ja *emulsioonid*. Suspensioonideks nimetatakse süsteeme, kus tahke aine on pihustunud vedelikus. Näiteks tekib suspensioon ülipeene kriidipulbri loksutamisel vees. Süsteeme, kus nii dispersne faas kui ka dispersioonikeskkond on vedelad ained, nimetatakse emulsioonideks. Emulsiooni näiteks on piim; temas on üliväikesed rasvatilgakesed hiivutatud olekus. Suspensioonide ja emulsioonide dispersse faasi osakesed on nähtavad mikroskoobis, mõnikord aga isegi palja silmaga.

Süsteeme, milles dispersse faasi osakeste mõõtmed kõiguvad piirides 100—1 mμ(nm), nimetatakse *kolloidlahusteks* ehk *soolideks*.

Kolloidlahuste osakesi võib näha ainult erilise optilise seadme, ultramikroskoobi abil.

Kui jaotunud aine esineb molekulidena või ioonidena, nimetatakse dispersset süsteemi *tõeliseks lahuseks*.

Vaatamata kindlatele erinevustele kõigi nimetatud dispersete süsteemide vahel, ei ole nende vahel siiski järske piire.

Tõelised lahused on ühtlased (homogeensed) süsteemid, kuna jaotunud aine ja keskkonna vahel puudub piirpind. Suurim tähtsus on lahustel, kus keskkonnaks on vesi.

Tavaliselt kaasneb aine lahustumise protsessiga soojuse neeldumine või eraldumine, mis on iseloomulik keemilistele reaktsioonidele.

Uurides aine olekut lahustes, töötas D. I. Mendelejev välja teooria lahustumise protsessi keemilisest iseloomust. Ta tuli järel-

dusele, et lahuses tekivad lahustunud ainest ja lahustist koosnevad ühendid. Niisuguseid ühendeid hakati nimetama *solvaatideks.* Kui lahustiks on vesi, nimetatakse lahuses tekkinud ühendeid *hüdraatideks. D. I. Mendelejevi solvaatide teooria* on kogu kaasaegse lahusteteooria aluseks.

Sageli on vee molekulid nii tugevasti seotud lahustunud aine osakestega, et aine sadestumisel tekivad nn. kristallhüdraadid, s. o. kristalsed ühendid, mis sisaldavad vett. Kristallhüdraatide koostist kujutatakse järgmiste valemitena: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ jne.

Võttes arvesse hüdraatide tekkimist ja samuti seda, et aine lahustumisel neeldub või eraldub soojust, peaks lahuseid vaatlema kui keemilisi ühendeid. Kuid asjaolu, et lahustel ei ole kindlat koostist, s. o. ekvivalentset suhet lahustunud aine ja lahusti hulkade vahel, lähendab lahuseid mehaanilistele segudele.

Järelikult on lahustel vahepealne asend mehaaniliste segude ja keemiliste ühendite vahel.

Lahustumisel jaotub lahustunud aine lahustis. Kui panna tahke aine mingisse lahustisse, rebivad pinnakihi osakesed end järk-järgult lahti ja jaotuvad lahusti kogu ruumalas. Lahustuva aine liia puhul toimub samaaegselt tahke aine osakeste üleminekuga lahusesse vastupidine protsess — kristallisatsioon. Aja jooksul tekib sademe ja lahuses oleva aine vahel dünaamiline tasakaal, mille puhul ajaühikus lahustub nii palju ainet, kui palju teda lahusest sadeneb. Seda pöörduvat protsessi võib kujutada skeemina:

sade $\rightleftarrows$ lahustunud aine

Tasakaalu saabumisel lakkab antud temperatuuril lahuse kontsentratsiooni muutumine. Niisugust lahust nimetatakse *küllastunuks,* sest ta sisaldab antud temperatuuri jaoks piirilist lahustunud aine hulka. Küllastunud lahuse kontsentratsioon on aine lahustuvuse mõõduks antud tingimustes. Kui lahus antud temperatuuril sisaldab vähem lahustunud ainet, kui küllastamiseks vajalik, nimetatakse teda küllastumata lahuseks.

Küsimused.

1. Mis on dispersne süsteem?
2. Missugust dispersset süsteemi nimetatakse a) suspensiooniks, b) emulsiooniks, c) kolloidlahuseks, d) tõeliseks lahuseks?
3. Mis on kristallhüdraat?
4. Missuguseid lahuseid nimetatakse a) küllastunud; b) küllastumata lahusteks?
5. Mis on aine lahustuvuse mõõduks antud tingimustel?

§ 52. Lahustumise soojusefekt. Lahustumisega kaasneb alati soojusefekt. Soojushulka, mis neeldub või eraldub aine ühe mooli lahustumisel, nimetatakse *lahustumissoojuseks* ja tähistatakse

tähega Q. Kui lahustumisel neeldub soojust, kirjutatakse Q miinusmärgiga, kui eraldub soojust, siis plussmärgiga. Näiteks ammooniumnitraadi (NH_4NO_3) lahustumissoojus on $-6{,}32$ kcal ($-26{,}5$ kJ) ja kaaliumhüdroksiidi lahustumissoojus $+13{,}3$ kcal ($+55{,}7$ kJ).

Tahke aine lahustumise protsess koosneb kahest teineteisele järgnevast staadiumist, kummagagi neist kaasneb soojusefekt:

1) kristallivõre lagunemine üksikuteks osakesteks; see protsess on seotud energiakuluga Q_1;

2) lahustunud aine osakeste reageerimine vee molekulidega (hüdratatsioon); selle protsessiga kaasneb energia eraldumine Q_2.

Järelikult lahustumissoojus Q on loetletud soojusefektide algebraline summa, s. o.

$$Q = -Q_1 + Q_2$$

See võrrand näitab, et tahke aine lahustumine on eksotermiline protsess sel juhul, kui hüdratatsioonil eraldub rohkem energiat, kui seda kulub kristallivõre lagundamiseks. Vastupidi, lahustumine on endotermiline protsess, kui kristallivõre lagundamiseks kulub rohkem energiat, kui seda eraldub hüdratatsioonil.

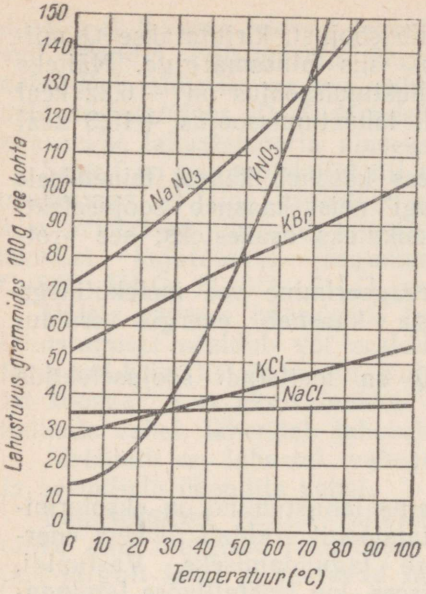
Küsimused.

1. Mida nimetatakse lahustumissoojuseks?
2. Milles seisneb tahkete ainete lahustumise protsess?
3. Missugusel juhul on tahke aine lahustumine endotermiline, missugusel juhul eksotermiline protsess?

§ 53. Lahustuvus. Erinevate ainete lahustuvus ühes ja samas lahustis kõigub väga laiades piirides. Joonisel 31 toodud kõveratest on näha, et paljude soolade lahustuvus temperatuuri tõusul suureneb tugevasti. Naatriumkloriidi (NaCl) lahustuvus temperatuuri tõusul peaaegu ei muutu. Mõnede ainete, näiteks $Ca(OH)_2$ lahustuvus temperatuuri tõusul isegi väheneb (joonis 32).

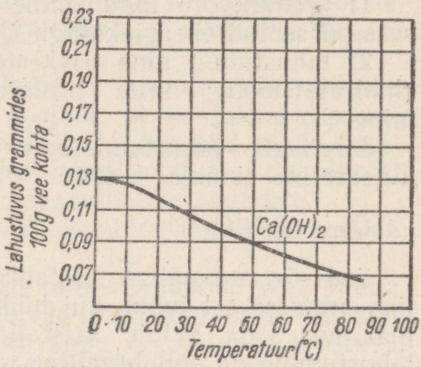
Naatriumsulfaadi lahustuvuskõver (joonis 33) näitab, et kristallhüdraadi $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ lahustuvus temperatuuri tõusul kiiresti suureneb. Temperatuuril 32° C toimub kõvera murdumine, sest kristallhüdraat muutub veevabaks soolaks Na_2SO_4, mille lahustuvus temperatuuri tõusul isegi natuke väheneb.

Enamiku tahkete ainete lahustuvus suureneb soojendamisel, sellepärast toimub küllastunud lahuse temperatuuri alanemisel lahustunud aine eraldumine sademena ehk *kristallisatsioon*. Kuid mõnede ainete, näiteks naatriumsulfaadi küllastunud lahuste ettevaatlikul ja aeglasel jahutamisel lahustunud aine liig ei sadestu. Tekib *üleküllastunud lahus*, s. o. niisugune lahus, mis sisaldab rohkem lahustunud ainet, kui selle lahustuvusele antud temperatuuril vastab. Kui üleküllastunud lahusesse panna lahustunud



Joon. 31. Mõnede soolade lahustuvuskõverad.

Joon. 32. Kaltsiumhüdroksiidi lahustuvuskõver.

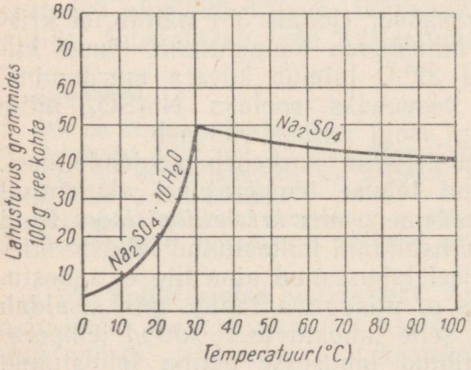


aine või analoogilise kristallivormiga teise aine kristallike, toimub lahustunud aine liia kiire eraldumine; üleküllastunud lahus muutub küllastunuks.

Gaaside lahustuvus vees on väga erinev. Mõned gaasid, näiteks vesinik ja lämmastik, lahustuvad väga vähe; vesinikkloriidi ja ammoniaagi lahustuvus aga on väga suur.

Gaaside lahustuvus suureneb temperatuuri alanemisel (joonis 34). Sellega on seletatav, miks vedeliku keetmisel lahustunud gaasid temast praktiliselt täielikult eralduvad.

Gaasi lahustuvus vedelikus oleneb rõhust, mille all ta vedeliku kohal on. Seda olenevust väljendab *W. Henry* (1775—1836) *seadus*.

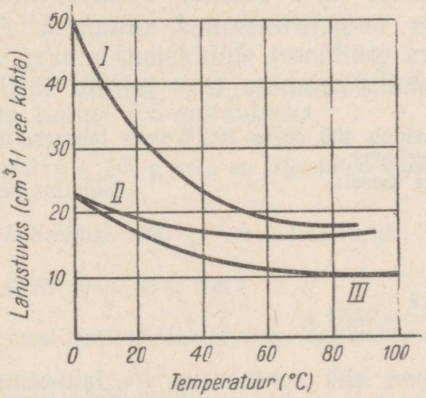


Joon. 33. Naatriumsulfaadi lahustuvuskõver.

Gaasi massiühikutes väljendatud lahustuvus on jääva temperatuuri puhul võrdeline gaasi rõhuga vedeliku kohal.

Nagu näitas J. Dalton 1807. a., lahustub gaaside segu puhul iga gaas võrdeliselt oma partsiaal- ehk osarõhuga, s. o. gaasisegu üldrõhu selle osaga, mis on tingitud antud gaasist. Näiteks 100 cm^3 vees lahustub temperatuuril 20° C ja rõhul 760 mm Hg (101 325 N/m^2) 3,1 cm^3 hapnikku. Kui lahustada samadel tingimustel õhku, milles hapnikku on üks viiendik ruumalast, siis lahustub 100 cm^3-s ainult 0,62 cm^3 hapnikku, sest tema osarõhk õhus on 0,2 normaalsest. Süsinikdioksiidi väike kontsentratsioon looduslikes vetes on samuti seletatav tema väikese osarõhuga õhus.

Vees lahustuvad peale tahkete ainete ja gaaside ka paljud vedelikud. Mõned neist, nagu piiritus, glütseriin (trihüdroksüpropaan), vesinikperoksiid, segunevad veega igasuguses vahekorras, teised, näiteks eeter, segunevad veega ainult teatud piirini, kusjuures temperatuuri tõusul vedelike lahustuvus teineteises tavaliselt suureneb.



Joon. 34. Gaaside lahustuvuse olenevus temperatuurist: *I* — hapnik; *II* — vesinik; *III* — lämmastik.

Kui mingi aine jaotub kahe teineteisega kokkupuutuva, kuid mitteseguneva lahusti vahel, siis on selle aine kontsentratsioonide suhe ühes ja teises lahustis jääv suurus; see suhe ei olene lahustunud aine hulgast ega kontsentratsioonist (jaotumise seadus):

$$\frac{c_1}{c_2} = k,$$

kus c_1 on lahustunud aine kontsentratsioon ühes lahustis; c_2 — sama aine kontsentratsioon teises lahustis; k — konstant (antud temperatuuril), mida nimetatakse *jaotumisteguriks.*

Näitena vaatleme joodi jaotamist vee ja süsinikdisulfiidi vahel. Jood lahustub süsinikdisulfiidis hästi, vees aga halvasti. Suhe joodi kontsentratsioonide vahel süsinikdisulfiidis ja vees on jääv lahustunud joodi mistahes erinevate üldhulkade puhul; ta võrdub umbes 600. Teiseks näiteks võib olla atsetooni (propanooni) jaotumine benseeni ja vee vahel. On kindlaks tehtud, et nende kahe lahusti vahel jaotub atsetoon võrdselt, kusjuures uute atsetooni hulkade lisamine ei muuda suhet tema kontsentratsioonide vahel ühes ja teises lahusti kihis.

Küsimused.

1. Missugust lahust nimetatakse üleküllastunuks?
2. Kuidas sõltub gaaside lahustuvus temperatuurist?
3. Kuidas sõnastatakse Henry seadust?

§ 54. Lahuste kontsentratsiooni väljendamise viisid. Kõige tarvitatavamad on järgmised lahuste kontsentratsiooni väljendamise viisid.

1. *Protsentuaalne kontsentratsioon* — lahustunud aine grammide arv 100 grammis lahuses. Näiteks 10%-line naatriumhüdroksiidi lahus on niisugune lahus, mille 100 grammis sisaldub 10 g NaOH ja 90 g vett.

Sageli iseloomustatakse lahuse kontsentratsiooni tema tihedusega, sest antud temperatuuril vastab lahuse teatud tihedusele kindel hulk ainet lahuses. Näiteks väävelhape tihedusega [1] 1,20 g/cm³ (1,20 · 10³ kg/m³) sisaldab temperatuuril 15° C 27,27% H_2SO_4 ehk 100 grammis lahuses on 27,27 g H_2SO_4. Kõikides tihedusega seoses olevates arvutustes tuleb lähtuda sõltuvusest:

$$m = V \cdot d,$$

kus m on lahuse mass; V — lahuse ruumala; d — lahuse tihedus.

Näide. Mitu grammi HCl sisaldub 400 cm³-s 10,2%-lises lahuses, mille tihedus on 1,05 g/cm³ (1,05 · 10³ kg/m³)?

Lahendus. Leiame 400 cm³ lahuse massi:

$$400 \cdot 1{,}05 = 420 \text{ g}$$

HCl massi arvutame võrdest

$$10{,}2 : 100 = x : 420; \qquad x = \frac{420 \cdot 10{,}2}{100} = 42{,}84 \text{ g}$$

2. *Molaarne kontsentratsioon* ehk *molaarsus* — lahustunud aine gramm-molekulide (moolide) arv ühes liitris lahuses. Molaarset kontsentratsiooni tähistatakse tähega *M*. Ühes liitris lahuses üht mooli lahustunud ainet sisaldavat lahust nimetatakse ühemolaarseks ehk lihtsalt molaarseks (1 *M*); kui ühes liitris lahuses sisaldub 2 mooli — kahemolaarseks (2 *M*); 0,1 mooli sisaldumisel ühes liitris — detsimolaarseks (0,1 *M*) jne.

Näide 1. Mitu kuupsentimeetrit 20%-list väävelhapet tihedusega 1,143 g/cm³ (1,143 · 10³ kg/m³) on vaja ühe liitri 0,2 *M* lahuse valmistamiseks?

Lahendus. Gramm-molekul H_2SO_4 on 98 g. Järelikult tuleb ühe liitri 0,2 *M* lahuse valmistamiseks võtta

$$98 \cdot 0{,}2 = 19{,}6 \text{ g } H_2SO_4$$

---

[1] Tiheduse ühikuks on SI-süsteemis võetud niisuguse homogeense aine tihedus, mille 1 m³ sisaldab massi 1 kg. Käesolevas raamatus on tihedus väljendatud grammides kuupsentimeetri kohta (g/cm³) ja kilogrammides kuupmeetri kohta (kg/m³).

Kuna väävelhappe antud lahuse 1 cm^3 mass on 1,143 g, siis sisaldab ta

$$1{,}143 \cdot 0{,}2 = 0{,}2286 \text{ g } H_2SO_4$$

Sellepärast kulub ühe liitri 0,2 *M* lahuse valmistamiseks

$$19{,}6 : 0{,}2286 = 85{,}7 \text{ cm}^3 \ H_2SO_4$$

Näide 2. Missugune molaarsus on 8%-lisel naatriumhüdroksiidi lahusel tihedusega 1,092 g/cm^3 ($1{,}092 \cdot 10^3$ kg/m^3)?

Lahendus. 1 l lahuse mass on 1092 g, temas sisaldub

$$1092 \cdot 0{,}08 = 87{,}36 \text{ g NaOH}$$

Üks mool NaOH on 40 g. Järelikult moodustab 87,36 grammi

$$\frac{87{,}36}{40} = 2{,}18 \text{ mooli NaOH}$$

Järelikult on lahuse molaarsus 2,18 (2,18 *M*).

3. *Molaalne kontsentratsioon* ehk *molaalsus* — lahustunud aine gramm-molekulide (moolide) arv, mis sisaldub 1000 g lahustis. Kui 1000 g vees on lahustatud 0,5 mooli ainet, siis nimetatakse lahust 0,5-molaalseks.[1]

Näide. 500 g vees on lahustatud 43,83 g NaCl. Arvutada lahuse molaalne kontsentratsioon.

Lahendus. 1000 g vee kohta tuleb

$$43{,}83 \cdot 2 = 87{,}66 \text{ g NaCl}$$

Üks mool NaCl võrdub 58,44 g, järelikult moodustab 87,66 g seda soola

$$\frac{87{,}66}{58{,}44} = 1{,}50 \text{ mooli}$$

Lahuse molaalsus on 1,50.

4. *Normaalne kontsentratsioon* ehk *normaalsus* — lahustunud aine grammekvivalentide (g-ekv) ehk vaalide arv, mis sisaldub 1 liitris lahuses.

Normaalset kontsentratsiooni tähistatakse tähega *N* (sageli kasutatakse tähisena *n*). Lahust, mis sisaldab 1 liitris 1 g-ekv lahustunud ainet, nimetatakse ühenormaalseks ehk lihtsalt normaalseks (1 *N*); lahust, mille 1 liitris on 0,1 grammekvivalenti — detsinormaalseks (0,1 *N*); 0,01 grammekvivalenti — sentinormaalseks (0,01 *N*).

[1] Molaalset kontsentratsiooni tähistatakse tähega *m*. *Toim.*

Näide. Mitu kuupsentimeetrit 37%-list soolhapet tihedusega 1,19 g/cm³ ($1{,}19 \cdot 10^3$ kg/m³) tuleb võtta, et valmistada 1 l 0,1 *N* lahust?

Lahendus. 1 liitri 0,1 *N* lahuse valmistamiseks on vaja 0,1 grammekvivalenti HCl, s. o. 3,65 g. Kuna happe kontsentratsioon on 37%, siis on seda vaja

$$\frac{3{,}65 \cdot 100}{37} = 9{,}86 \text{ g}$$

Antud lahuse 1 cm³ mass on 1,19 g, järelikult tuleb 1 l 0,1 *N* lahuse valmistamiseks võtta

$$9{,}86 : 1{,}19 = 8{,}29 \text{ cm}^3$$

Ühesuguse normaalsusega lahuste võrdsed ruumalad sisaldavad võrdse arvu lahustunud aine grammekvivalente. *Ühesuguse normaalsuse puhul on reageerivate ainete lahuste ruumalad võrdsed. Kui aga reageerivate ainete lahuste normaalsused ei ole võrdsed, siis on nende lahuste ruumalad pöördvõrdelised nende normaalsustega.*

Tähistades lahuste reaktsiooniks kulunud ruumalasid V_1 ja V_2 ning nende normaalsusi N_1 ja N_2, saame võrde

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \text{ ehk } V_1 N_1 = V_2 N_2$$

Näide 1. 28,0 cm³ 0,1 *N* HCl lahust neutraliseeriti 25 cm³ NaOH lahusega. Määrata NaOH lahuse normaalsus.

Lahendus. Vastavalt tingimustele $V_1 = 28{,}0$ cm³; $N_1 = 0{,}1$ *N*; $V_2 = 25$ cm³. Asetades arvulised väärtused ülaltoodud võrrandisse, saame

$$28 \cdot 0{,}1 = 25 \cdot N_2,$$

millest

$$N_2 = \frac{28 \cdot 0{,}1}{25} = 0{,}1120 \text{ } N$$

Järelikult on leelise lahuse normaalsus 0,1120.

Näide 2. 15 cm³ 0,1 *N* happe lahuse neutraliseerimiseks kulus 12 cm³ kaaliumhüdroksiidi lahust. Mitu grammi kaaliumhüdroksiidi sisaldub 5 liitris lahuses?

Lahendus. Määrame kaaliumhüdroksiidi lahuse normaalsuse võrdest

$$15 : 12 = N : 0{,}1,$$

millest

$$N = \frac{15 \cdot 0{,}1}{12} = 0{,}125$$

KOH grammide arvu leiame valemist, mis järeldub normaalsuse definitsioonist: $m = N \cdot E \cdot V$. KOH grammekvivalent on 56 g, järelikult sisaldub 5 liitris lahuses

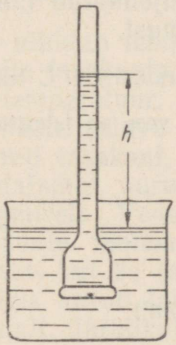
$$m = 0{,}125 \cdot 56 \cdot 5 = 35 \text{ g}$$

5. *Tiiter* — lahustunud aine grammide arv ühes kuupsentimeetris lahuses.

Küsimused ja ülesanded.

1. Missuguseid lahuseid nimetatakse a) normaalseteks, b) molaarseteks, c) molaalseteks?
2. Missugune hulk vask(II)sulfaati ja vett tuleb võtta, et valmistada 2 liitrit 6%-list lahust, mille tihedus on 1,04 g/cm³ ($1{,}04 \cdot 10^3$ kg/m³)? (Vastus: 124,8 g $CuSO_4$ ja 1955,2 g vett.)
3. Väljendada protsentides naatriumhüdroksiidi 5,5 *M* lahuse kontsentratsioon. Tihedus on 1,1 g/cm³ ($1{,}1 \cdot 10^3$ kg/m³). (Vastus: 20%.)
4. 10 cm³ 10%-lisele väävelhappele, mille tihedus on 1,07 g/cm³ ($1{,}07 \cdot 10^3$ kg/m³), lisati 10 cm³ 50%-list väävelhapet tihedusega 1,4 g/cm³ ($1{,}4 \cdot 10^3$ kg/m³) ja 980 cm³ vett. Määrata saadud lahuse normaalsus. (Vastus: 0,1647 *N*.)

§ 55. Osmootne rõhk. Kui mingi aine kontsentreeritud lahusega anumasse valada ettevaatlikult, et vedelikud ei seguneks, sama aine lahjendatud lahust, siis toimub kahesuunaline difusioon, s. o. lahustunud aine molekulide ja vee molekulide liikumine vastassuundades. Aine molekulid difundeeruvad kontsentreeritud lahusest lahjendatusse, vee molekulid aga vastupidi — lahjendatud lahusest kontsentreeritusse. Aja jooksul jaotuvad lahustunud aine ja vee molekulid kogu ruumalas ühtlaselt ja vedelik muutub homogeenseks.



Joon. 35. Osmootse rõhu määramise seadme skeem.

Kui valada vesilahus anumasse, mille põhi kujutab enesest vee molekule läbilaskvat, kuid lahustunud aine molekule kinnipidavat poolläbilaskvat vaheseina, ning asetada lahusega anum puhta veega täidetud vanni (joonis 35), siis toimub ühesuunaline difusioon. Ümber paigutuvad ainult vee molekulid, kusjuures nende hulk, mis puhta lahustiga täidetud vannist difundeeruvad lahusesse, on suurem kui molekulide arv, mis liiguvad vastassuunas. Selle tulemusena hakkab lahuse kontsentratsioon vähenema.

Lahusti üleminekut lahusesse, kui lahus on lahustist poolläbilaskva vaheseinaga eraldatud, nimetatakse *osmoosiks*.

Osmoosi tõttu vannist seesmisesse anumasse üleminev vesi põhjustab vedeliku tõusu vertikaalses torukeses. Seesmises nõus tekkiv hüdrostaatiline rõhk suurendab aga vee molekulide üle-

mineku kiirust vastassuunas, s. t. seesmisest anumast välimisse. Kui hüdrostaatiline rõhk saavutab teatud suuruse (vedelikusamba kõrgus torukeses on h), saab mõlemas suunas difundeeruvate vee molekulide arv võrdseks — saabub tasakaal ja vedelik torukeses enam ei tõuse. Rõhku, mida tuleb rakendada lahusele, et viia teda tasakaalu temast poolläbilaskva vaheseinaga eraldatud lahustiga, nimetatakse *osmootseks rõhuks.*

Osmootne rõhk oleneb temperatuurist ja lahuse kontsentratsioonist. Osmootse rõhu suurust määratakse J. van't Hoffi seadusega:

lahuse osmootne rõhk on arvuliselt võrdne rõhuga, mida avaldaks lahustunud aine, kui ta samal temperatuuril oleks gaasilises olekus ja täidaks sama ruumala nagu lahuseski.

Matemaatiliselt väljendub van't Hoffi seadus võrrandiga

$$p = cRT,$$

kus p on lahuse osmootne rõhk; c — lahuse molaalne kontsentratsioon; R — konstant, mis arvuliselt võrdub gaasikonstandiga, s. o. 0,082 l · atm/kraad · mool; T — absoluutne temperatuur.

Osmootse rõhu suurus mitteelektrolüütide lahjendatud lahustes ei olene lahusti ega lahustunud aine iseloomust.

Näide. Arvutada lahuse osmootse rõhu suurus temperatuuril 27°C teades, et 500 cm³ vees on lahustunud 1,8 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$).

Lahendus. Glükoosi molekulmass on 180. Ühes liitris vees on lahustunud 3,6 g ainet, mis moodustab

$$\frac{3{,}6}{180} = 0{,}02 \text{ mooli}$$

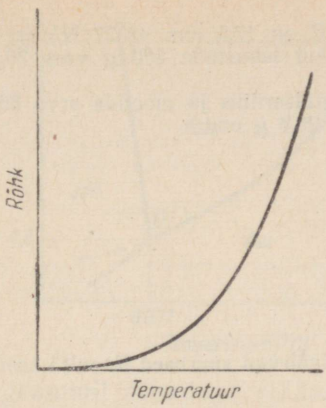
Asetades vastavad suurused van't Hoffi võrrandisse, saame

$$p = cRT = 0{,}02 \cdot 0{,}082\ (273+27) = 0{,}492 \text{ atm (ehk } 49{,}8 \text{ kN/m}^2\text{)}$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Mida nimetatakse osmootseks rõhuks?
2. Anda van't Hoffi seaduse matemaatiline väljendus.
3. Arvutada lahuse osmootse rõhu suurus temperatuuril 7°C teades, et 2 l vees on lahustunud 17,1 g suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$). (Vastus: 0,574 atm ehk 58,1 kN/m².)
4. 200 cm³ vees on lahustunud 0,9 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$). Missugusel temperatuuril saavutab lahuse osmootne rõhk 0,58 atm (58,7 kN/m²)? (Vastus: temperatuuril 9,9°C.)

§ 56. Lahuste aururõhk. Lahtises anumas olev vedelik aurab täielikult ära. Kinnises ruumis saabub vedeliku ja tekkiva auru vahel dünaamiline tasakaal, mille puhul ajaühikus niisama palju molekule aurustub, kui palju neid vedelikku tagasi pöördub. Vedelikuga tasakaalus olevat auru nimetatakse küllastunuks.



Joon. 36. Küllastunud auru rõhu olenevus temperatuurist.

Rõhku, mida küllastunud aur avaldab anuma seintele, nimetatakse antud aine küllastunud auru rõhuks. Igale vedelikule on omane kindel küllastunud auru rõhk. Kuna aurumine on endotermiline protsess:

vedelik $\rightleftarrows$ aur — Q,

siis nihutab temperatuuri tõstmine vastavalt Le Chatelier' printsiibile tasakaalu auru tekkimise suunas. Järelikult, mida kõrgem on temperatuur, seda suurem on aururõhk (joonis 36).

Mittelenduva aine lahuse ja tekkiva auru vahel kujuneb samuti tasakaal, kuid ühesuguse temperatuuri juures saabub see madalamal aururõhul kui puhtal lahustil. Seda võib seletada järgmiselt. Vedeliku aururõhk oleneb tema pinnalt ajaühikus auruvate molekulide arvust. Lahuse pinna moodustavad nii lahusti kui ka lahustunud aine molekulid. See tähendab, et ajaühikus aurub lahuse pinnalt vähem molekule kui puhta lahusti pinnalt. Järelikult on lahusti aururõhk lahuse kohal alati madalam kui puhta lahusti kohal samal temperatuuril. Teiste sõnadega, lahustunud aine alandab lahusti aururõhku.

Kui aururõhk puhta lahusti kohal on p ja lahusti aururõhk lahuse kohal p_1, siis kujutab $(p-p_1)$ enesest aururõhu alanemist, mida tavaliselt tähistatakse Δp.

Suhet lahuse aururõhu alanemise ja puhta lahusti aururõhu vahel $\frac{\Delta p}{p}$ nimetatakse *aururõhu relatiivseks alanemiseks*. Prantsuse teadlane F. Raoult avastas (1887. a.) seaduse:

aururõhu relatiivne alanemine lahuse kohal $\frac{\Delta p}{p}$ *võrdub arvuliselt suhtega lahustunud aine moolide arvu* n_1 *ja lahusti moolide* n *ning lahustunud aine moolide* n_1 *üldarvu vahel:*

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n + n_1}$$

N ä i d e. Vee aururõhk temperatuuril 20°C on 17,5 mm (2327 N/m²). Kui palju alaneb aururõhk antud temperatuuril, kui lahustada 360 g vees 36,8 g glütseriini ($C_3H_8O_3$)?

Lahendus. Leiame moolide arvu 36,8 g glütseriinis ja moolide arvu 360 g vees. Üks mool glütseriini on 92 g, järelikult 36,8 g on

$$\frac{36,8}{92} = 0,4 \text{ mooli}$$

Üks mool vett on 18 g, seega 360 g on

$$\frac{360}{18} = 20 \text{ mooli}$$

Moolide üldarv on 0,4+20=20,4. Asetades teadaolevad suurused Raoult'i seadust väljendavasse võrrandisse, saame:

$$\frac{\Delta p}{17,5} = \frac{0,4}{20,4}; \quad \Delta p = \frac{0,4 \cdot 17,5}{20,4} = 0,343 \text{ mm } (45,6 \text{ N/m}^2)$$

Raoult'i seadust väljendavast võrrandist nähtub, et aururõhu alanemine ei sõltu lahustunud aine iseloomust, vaid on tingitud üksnes lahustunud molekulide (moolide) arvust lahusti antud hulgas.

Peaaegu kõikidel lahustel esineb Raoult'i seadusest kõrvalekaldumisi, mis kontsentratsiooni suurenemisel kasvavad.

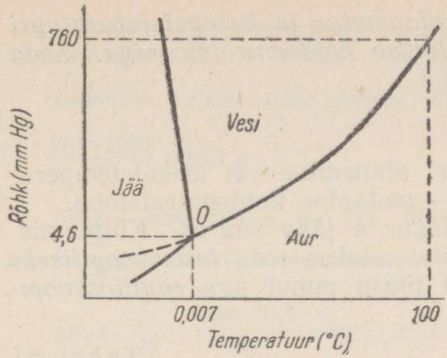
Küsimused ja ülesanded.

1. Mida nimetatakse aururõhu suhteliseks alanemiseks?
2. Millest oleneb lahusti aururõhu alanemine lahuse kohal?
3. Vee aururõhk on temperatuuril 18°C 15,5 mm (2,06 kN/m²). Missugune on samal temperatuuril lahuse aururõhk, kui 1,85 kg vees lahustada 513 g suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$)? (V a s t u s: 15,19 mm ehk 2,02 kN/m².)
4. Vee aururõhk temperatuuril 14°C on 12,0 mm (1,6 kN/m²). Mitu grammi glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) sisaldub 900 g vees, kui lahuse aururõhk samal temperatuuril on 11,88 mm (1,58 kN/m²)? (V a s t u s: 90 g.)

§ 57. Lahuste külmumis- ja keemistemperatuur. Vedelik keeb sel temperatuuril, mille juures küllastunud auru rõhk võrdub välisrõhuga. Vee keemistemperatuur normaalrõhul on 100° C, külmumistemperatuur aga 0° C. Temperatuuril 0° C on jää ja vedela vee aururõhud võrdsed: 4,6 mm Hg (613 N/m²).

Joonisel 37 on antud vee olekudiagramm, mis näitab erinevate faaside eksisteerimise piirkondi olenevalt välistingimustest (rõhk, temperatuur) ning samuti sõltuvust vee aururõhu ja temperatuuri vahel. Niisuguseid diagramme koostatakse katseandmete põhjal. Diagrammist on näha, et punktile *O* vastab temperatuur 0,007° C ja aururõhk 4,6 mm Hg (613 N/m²). Neil tingimustel on kõik kolm faasi tasakaalus: *jää—vesi—aur*. Sellepärast nimetatakse punkti *O kolmikpunktiks*.

Ühefaasiline süsteem (kas jää, vesi või aur) võib eksisteerida mitmesugustel temperatuuridel ja rõhkudel, mis vastavad



Joon. 37. Vee olekudiagramm.

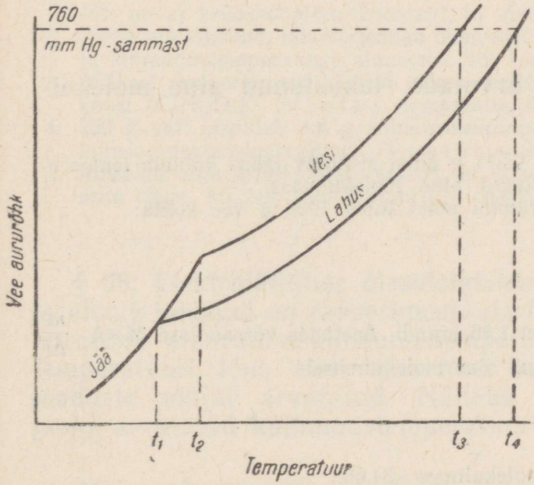
diagrammil sõnadega «jää», «vesi», «aur» märgitud piirkondades asuvatele punktidele.

Aururõhk vee kohal on suurem kui vesilahuse kohal; temperatuuril 100° C on aururõhk vesilahuse kohal väiksem kui 760 mm Hg (101 325 N/m²). Et suurendada rõhku atmosfäärirõhuni, peab lahust kuumendama üle 100° C.

Vesilahuse kohal on temperatuuril 0° C aururõhk väiksem kui jää kohal. Sellepärast ei külmu lahus temperatuuril 0° C, vaid madalamal temperatuuril — niisugusel, kus aururõhk lahuse kohal saab võrdseks aururõhuga jää kohal.

Kõverad joonisel 38 näitavad, et lahuse külmumistemperatuur t_1 on madalam kui vee külmumistemperatuur t_2. Mis aga puutub keemistemperatuuri, siis on vastupidi: lahuse keemistemperatuur t_4 on kõrgem kui vee keemistemperatuur t_3.

Kõigest öeldust järeldub, et *lahustunud aine alandab lahusti külmumistemperatuuri ja tõstab keemistemperatuuri.* Raoult sel-



Joon. 38. Puhta vee ja lahuse külmumistemperatuuri ning keemistemperatuuri kõverad.

gitas, et *külmumistemperatuuri alanemine ja keemistemperatuuri tõus on võrdelised lahuse molaalse kontsentratsiooniga.* Seda seaduspärasust väljendab võrrand

$$\Delta t = k \cdot c,$$

kus Δt on külmumistemperatuuri alanemine või keemistemperatuuri tõus; k — võrdetegur; c — molaalne kontsentratsioon.

Iga lahusti jaoks on võrdetegur k jääv suurus. Külmumistemperatuuri alanemise puhul nimetatakse teda *krüoskoopiliseks konstandiks,* keemistemperatuuri tõusu puhul aga *ebullioskoopiliseks konstandiks.*

Tabel 6

Lahusti	Krüoskoopiline konstant	Ebullioskoopiline konstant
Vesi	1,86	0,52
Etaanhape (äädikhape)	3,90	3,10
Benseen	5,10	2,64
Triklorometaan (kloroform)	4,90	3,80

Valemist $\Delta t = k \cdot c$ nähtub, et kui $c = 1$, siis $k = \Delta t$. Järelikult kujutab konstant k enesest 1000 grammis lahustis lahustunud ühte mooli ainet sisaldava lahuse külmumistemperatuuri langust või keemistemperatuuri tõusu. See tähendab, et antud juhul on konstandil dimensioon ja see väljendub kraadides.

Aine moolide arv võrdub tema grammides võetud massi m ja molekulmassi M jagatisega, sellepärast võib toodud võrrandi esitada järgmisel kujul:

$$\Delta t = k \frac{m}{M} \text{ ehk } M = k \cdot \frac{m}{\Delta t}$$

Selle valemi järgi võib arvutada lahustunud aine molekulmassi.

Näide 1. 400 grammis vees 0,271 g ainet sisaldav lahus külmub temperatuuril —0,037°C. Määrata lahustunud aine molekulmass.

Lahendus. Arvutame, mitu grammi ainet tuleb 1000 g vee kohta:

$$m = \frac{0{,}271 \cdot 1000}{400} = 0{,}677 \text{ g}$$

Vee krüoskoopiline konstant on 1,86 kraadi. Asetades võrrandisse $M = k \cdot \frac{m}{\Delta t}$ vastavad andmed, leiame lahustunud aine molekulmassi:

$$M = \frac{1{,}86 \cdot 0{,}677}{0{,}037} = 34{,}06$$

Järelikult on lahustunud aine molekulmass 34,06.

Näide 2. Mitme kraadi võrra alaneb vee külmumistemperatuur, kui 200 g vees lahustada 17,1 g suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

Lahendus. Leiame, mitu grammi suhkrut tuleb lahuses 1000 g vee kohta:

$$\frac{17{,}1 \cdot 1000}{200} = 85{,}5 \text{ g}$$

Suhkru molekulmass on 342. Asetades teadaolevad suurused valemisse $\Delta t = k \cdot \frac{m}{M}$, leiame külmumistemperatuuri languse:

$$\Delta t = k \cdot \frac{m}{M} = \frac{1{,}86 \cdot 85{,}5}{342} = 0{,}465 \text{ kraadi}$$

Näide 3. Teades puhta benseeni keemistemperatuuri (80,1 °C) ja tema ebullioskoopilist konstanti (2,64), määrata, missugusel temperatuuril keeb lahus, mis sisaldab 400 g benseenis 20,48 g naftaleeni ($C_{10}H_8$).

Lahendus. Arvutame, mitu grammi naftaleeni tuleb lahuses 1000 g benseeni kohta:

$$\frac{20{,}48 \cdot 1000}{400} = 51{,}2 \text{ g}$$

Naftaleeni molekulmass on 128. Leiame keemistemperatuuri tõusu:

$$\Delta t = 2{,}64 \cdot \frac{51{,}2}{128} = 1{,}056 \text{ kraadi}$$

Järelikult keeb lahus temperatuuril 81,156 °C.

Küsimused ja ülesanded.

1. Mis on a) krüoskoopiline konstant, b) ebullioskoopiline konstant?
2. Kirjutada võrrand, mis väljendab olenevust lahuse molaalse kontsentratsiooni ja külmumistemperatuuri alanemise või keemistemperatuuri tõusu vahel.
3. Millisel temperatuuril külmub lahus, milles 500 g vees sisaldub 45 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$)? (Vastus: temperatuuril −0,93 °C.)
4. 200 g vett sisaldab 4,6 g trihüdroksüpropaani (glütseriini). Arvutada selle lahuse keemistemperatuur. (Vastus: 100,13 °C.)
5. Määrata aine molekulmass teades, et lahus, mis 100 g vees sisaldab 1,5 g seda ainet, külmub temperatuuril — 0,465 °C. (Vastus: 60.)

§ 58. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria. Soolade, hapete ja aluste lahustel on eksperimentaalselt määratud osmootne rõhk, aururõhu alanemine, külmumistemperatuuri alanemine ja keemistemperatuuri tõus alati suuremad kui van't Hoffi ja Raoult'i seaduste põhjal arvutatud. Näiteks 0,1-molaalse NaCl lahuse jaoks arvutatud külmumistemperatuuri alanemine on

$$\Delta t_{\text{külm.}} = k \cdot c = 1{,}86 \cdot 0{,}1 = 0{,}186 \text{ kraadi}$$

Tegelikult on aga sellel lahusel külmumistemperatuuri alanemine 0,361 kraadi, s. o. peaaegu kaks korda suurem.

Soolade, hapete ja aluste vesilahustel on veel üks väga tähtis iseärasus: nad juhivad elektrivoolu. Sellepärast nimetatakse ülalmainitud aineid *elektrolüütideks* erinevalt *mitteelektrolüütidest* — ainetest, mille lahused ei juhi elektrivoolu.

Uurides lahuste omadusi, tuli rootsi teadlane S. Arrhenius järeldusele (1887. a.), et osmootse rõhu tõus, külmumistemperatuuri alanemine ja keemistemperatuuri tõus soolade, hapete ja aluste vesilahustes ning nende lahuste võime juhtida elektrivoolu on tingitud ühest ja samast põhjusest. Kõik need nähtused on seletatavad sellega, et vesilahustes elektrolüüdid *dissotsieeruvad,* s. o. *lagunevad positiivselt ja negatiivselt laetud ioonideks.* Positiivselt laetud ioone nimetatakse *katioonideks,* negatiivselt laetud ioone *anioonideks.*

Alatises liikumises olevate ioonide olemasolust elektrolüütide lahustes ongi tingitud nende lahuste elektrijuhtivus.

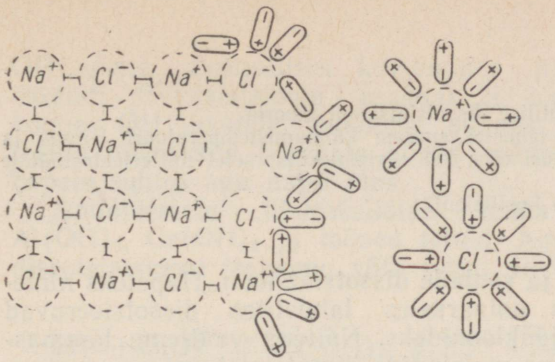
Kuna elektrolüüdi lagunemisel ioonideks ühest molekulist tekib kaks või enam ioone, siis osakeste üldarv lahuses suureneb. Sellepärast on osmootse rõhu, külmumistemperatuuri languse ja keemistemperatuuri tõusu väärtused elektrolüüdi lahusel tunduvalt suuremad kui sama kontsentratsiooniga mitteelektrolüütide lahustel.

Et rakendada J. van't Hoffi ja F. Raoult'i seadusi elektrolüütide lahustele, lisatakse lahuse omaduste sõltuvust tema kontsentratsioonist väljendavatesse võrranditesse parandustegur, mida nimetatakse *van't Hoffi koefitsiendiks* ehk *isotooniliseks koefitsiendiks* ja märgitakse tähega *i.* See koefitsient näitab, mitu korda molekulide ja ioonide üldarv elektrolüüdi lahuses on suurem kui lahustunud molekulide arv. Elektrolüüdi lahuse osmootse rõhu kohta kehtib

$$p = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

Elektrolüüdi dissotsieerumine ioonideks kulgeb lahusti polaarsete molekulide osavõtul. Joonisel 39 on kujutatud naatriumkloriidi kristalli ioonideks lagunemise protsess. Vee polaarsed molekulid tõmbuvad oma negatiivsete poolustega naatriumioonide poole, positiivsete poolustega aga kloriidioonide poole. Vee molekulide pidev liikumine viib naatriumioonide ja kloriidioonide lahtirebenemiseni kristalli pinnalt. Nagu joonisel näha, on lahusesse läinud ioonid seotud vee molekulidega, nad on hüdratiseerunud.

Lahuses olevad ioonid erinevad ioonidest elektrolüüdi kristallis. Näiteks veevaba vask(II)sulfaat($CuSO_4$), mis koosneb ioonidest Cu^{2+} ja SO_4^{2-}, on valge. Vees lahustumisel liidab iga



Joon. 39. NaCl kristalli ioonideks lagunemise protsessi skeem.

Cu^{2+}-ioon neli molekuli vett, mille tagajärjel tekivad hüdratiseerunud, sinise värviga ioonid.

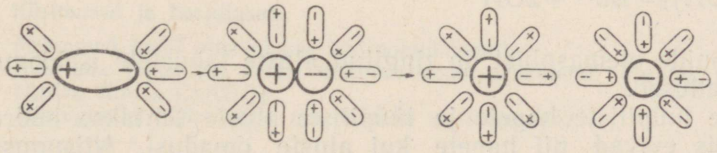
Sidemete nõrgenemine ioonide vahel kristallivõres nende vastastikuse toime tõttu lahusti dipoolidega on hästi kooskõlas Ch. Coulomb'i seadusega

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2},$$

kus F on ioonide vahel mõjuv jõud; e_1 ja e_2 — ioonide laengud; r — kaugus iooni tsentrite vahel kristallivõres; ε — keskkonna dielektriline konstant.

Suurus ε näitab, mitu korda kahe laengu vahel mõjuv jõud on antud keskkonnas väiksem kui tühjuses. Mida suurem on lahusti molekulide polaarsus, seda suurem on tema dielektriline konstant, seda suurem on tema võime solvatatsioonil nõrgendada ioonilisi sidemeid kristallivõres. Vee dielektriline konstant on 81. See tähendab, et vees on ioonidevahelised tõmbejõud 81 korda väiksemad kui tühjuses. Peale vee omavad suurt dielektrilist konstanti vesiniktsüaniid ($\varepsilon=95$), sipelghape ($\varepsilon=62$). Väikese dielektrilise konstandiga lahustites, näiteks süsinikdisulfiidis (CS_2) ($\varepsilon=2{,}6$), benseenis (C_6H_6) ($\varepsilon=2{,}3$), elektrolüüdid ioonideks ei lagune.

Ioonideks lagunevad ka kovalentse polaarse sidemega molekulid. Joonisel 40 on näidatud HCl molekuli dissotsiatsioon. Vee dipoolide mõjul nihkub ühine elektronipaar kloori aatomi poole, seetõttu muutub polaarne side iooniliseks ja HCl molekul laguneb kaheks hüdratiseeritud iooniks.



Joon. 40. HCl polaarse molekuli ioonideks dissotsieerumise skeem.

Küsimused.

1. Milles seisneb elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria?
2. Miks on elektrolüütide lahustel suurem külmumistemperatuuri langus ja suurem keemistemperatuuri tõus kui ekvimolekulaarsetel mitteelektrolüütide lahustel?
3. Mida näitab van't Hoffi koefitsient?

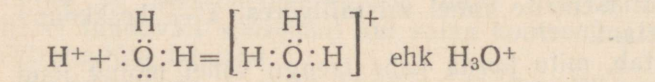
§ 59. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon. Hapeteks nimetatakse ühendeid, mis polaarsetes lahustites dissotsieeruvad H^+-ioonideks ja happejääkioonideks. Näitena vaatleme lämmastikhappe ja perkloorhappe molekulide dissotsiatsiooni:

$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$$

$$HClO_4 = H^+ + ClO_4^-$$

Katioonide H^+ olemasolust lahuses ongi tingitud lahuste happelised omadused.

Positiivselt laetud vesinikioonil H^+ (prooton) puudub elektronikiht, sellepärast ühineb ta vee keskkonnas kergesti vee molekuliga koordinatiivse sideme abil:



Iooni H_3O^+ nimetatakse *hüdrooniumiooniks*. Vesilahustes ei eksisteeri mitte vesinikioonid H^+, vaid hüdrooniumioonid H_3O^+. Sellepärast on vaja meeles pidada, et kui räägitakse vesinikioonidest vesilahuses, siis mõistetakse selle all hüdrooniumioone.

Happe molekuli dissotsieerumisel toimub samaaegselt prootoni ühinemine vee molekuliga, näiteks

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

Kuid hapete dissotsiatsiooni võrrandites kirjutatakse lihtsuse mõttes H_3O^+ asemel ainult H^+.

Alused dissotsieeruvad lahuses metallioonideks ja hüdroksiidioonideks (OH^-), näiteks

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

$$Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^-$$

OH^--ioonide olemasolust on tingitud aluste lahustele iseloomulikud omadused.

Peale tüüpiliste hapete ja tüüpiliste aluste tuntakse hüdroksiide, mis evivad nii hapete kui aluste omadusi. Niisuguseid hüdroksiide nimetatakse *amfoteerseteks*. Neutraalses keskkonnas dissotsieeruvad nad kahte viisi, eraldades nii H^+-ioone kui ka

OH^--ioone. Leeliselises keskkonnas nihkub amfoteerse hüdroksiidi dissotsiatsiooni tasakaal H^+-ioonide, happelises keskkonnas OH^--ioonide tekkimise suunas. Järelikult käitub amfoteerne hüdroksiid tugevate aluste suhtes nagu hape, tugevate hapete suhtes aga nagu alus.

Amfoteersete hüdroksiidide hulka kuuluvad $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ ja mõned teised. Amfoteersete hüdroksiidide dissotsiatsiooni iseloomu võib selgitada tsinkhüdroksiidi [1] näitel:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

leeliselises keskkonnas — happelises keskkonnas

Soolad dissotsieeruvad lahustes metallioonideks ja happejääkioonideks, näiteks:

$$KCl = K^+ + Cl^-$$
$$CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$FeCl_3 = Fe^{3+} + 3Cl^-$$
$$Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Erinevatel hapetel ja alustel on võrdsete kontsentratsioonide puhul erinev võime dissotsieeruda. Vesilahustes täielikult iooniideks dissotsieeruvaid elektrolüüte nimetatakse *tugevateks elektrolüütideks*. Siia kuuluvad hapetest perkloorhape, soolhape, vesinikbromiidhape, vesinikjodiidhape, lämmastikhape, väävelhape ja mõned teised; alustest naatrium-, kaalium-, kaltsium- ja baariumhüdroksiid. Peaaegu kõik soolad on tugevad elektrolüüdid.

Lahustes ainult osaliselt dissotsieeruvaid ja väikese arvu ioone moodustavaid elektrolüüte nimetatakse *nõrkadeks elektrolüütideks*. Nõrkade elektrolüütide hulka kuuluvad paljud happed (näiteks etaanhape, vesiniktsüaniidhape, boorhape, süsihape, divesiniksulfiidhape), ammoniaagi vesilahus, raskesti lahustuvad alused.

Tugevate elektrolüütide lahused juhivad hästi elektrivoolu, nõrkade elektrolüütide lahused aga halvasti.

Küsimused ja harjutused.

1. Missugust iooni nimetatakse hüdrooniumiooniks?
2. Koostada järgmiste ainete dissotsiatsiooni võrrandid: $MgSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $ZnCl_2$, $Ca(OH)_2$.
3. Missuguseid hüdroksiide nimetatakse amfoteerseteks?

[1] Leeliselises keskkonnas tekib tsinkaatioon: $Zn(OH)_2 + OH^- = [Zn(OH)_3]^-$. *Toim.*

§ 60. Elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste. Nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonil tekkivad katioonid ja anioonid moodustavad kokkupõrkamisel uuesti lahustunud aine molekule. Järelikult, *nõrga elektrolüüdi elektrolüütiline dissotsiatsioon on pöörduv protsess.* Erinevalt tugevate elektrolüütide dissotsiatsiooni võrranditest asendatakse nõrkade elektrolüütide dissotsiatsiooni võrrandites võrdusmärk pöörduvuse märgiga, näiteks

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Arvu, mis näitab mitu mooli (või elektrolüüdi molekuli) lahustunud aine moolide (või molekulide) arvust on lagunenud ioonideks, nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmeks ja tähistatakse tähega α:

$$\alpha = \frac{\text{aine ioonideks lagunenud moolide arv}}{\text{lahustunud aine moolide arv}}$$

Näiteks ühes liitris etaanhappe (äädikhappe) 0,1 *M* lahuses on ainult 0,00136 mooli ioonideks dissotsieerunud. Järelikult

$$\alpha = \frac{0{,}00136}{0{,}1} \quad 0{,}0136$$

Et väljendada elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet protsentides, tuleb α korrutada 100-ga.

Elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet lahuses võib määrata mitmel viisil. Seda võib arvutada näiteks lahuse külmumistemperatuuri languse või keemistemperatuuri tõusu järgi. Kui tähistada $\Delta t'_{\text{külm.}}$ tegelikult täheldatud elektrolüüdi lahuse külmumistemperatuuri langus ja $\Delta t'_{\text{keem.}}$ tegelikult täheldatud keemistemperatuuri tõus ning $\Delta t_{\text{külm.}}$ ja $\Delta t_{\text{keem.}}$ samade suuruste valemi $\Delta t = k \cdot c$ järgi arvutatud väärtused, siis

$$\frac{\Delta t'_{\text{külm.}}}{\Delta t_{\text{külm.}}} = \frac{\Delta t'_{\text{keem.}}}{\Delta t_{\text{keem.}}} = i$$

Mitteelektrolüütide vesilahustes $i = 1$, elektrolüütide lahustes $i > 1$. Van't Hoffi koefitsiendi maksimaalne suurus binaarse, s. o. kaheks iooniks dissotsieeruva elektrolüüdi puhul, näiteks

$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$

on kaks, kolmeks iooniks dissotsieeruva elektrolüüdi puhul — kolm, näiteks

$$H_2SO_3 = H^+ + H^+ + SO_3^{2-}$$

Järelikult van't Hoffi koefitsient evib maksimaalset väärtust sel juhul, kui kõik lahuses olevad elektrolüüdi molekulid on lagunenud ioonideks.

Dissotsiatsiooniastme ja van't Hoffi koefitsiendi vahel on kvantitatiivne sõltuvus. Tähistades vees lahustunud elektrolüüdi molekulide arvu N, elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet α ja ühe molekuli lagunemisel tekkinud ioonide arvu n, saame, et $N \cdot \alpha$ on dissotsieerunud molekulide arv, $N \cdot \alpha \cdot n$ on tekkinud ioonide arv ja $(N - N \cdot \alpha) = N \cdot (1 - \alpha)$ on dissotsieerumata molekulide arv. Lahuses olevate molekulide ja ioonide üldarv on

$$N \cdot (1 - \alpha) + N \cdot \alpha \cdot n$$

Sel juhul võib van't Hoffi koefitsienti väljendada nii:

$$i = \frac{N \cdot (1 - \alpha) + N \cdot \alpha \cdot n}{N}$$

Pärast teisendamist saame:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

See valem võimaldab arvutada elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet, kui van't Hoffi koefitsient on teada.

Näide. Lahus, mis sisaldab 0,1 mooli binaarset elektrolüüti 1000 grammis vees, külmub temperatuuril −0,196 °C. Määrata elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste.

Lahendus. Lahuse külmumistemperatuuri languse leiame valemi järgi

$$\Delta t_{\text{külm.}} = k \cdot c$$

Et vee puhul $k = 1{,}86$ kraadi, siis $\Delta t_{\text{külm.}} = 1{,}86 \cdot 0{,}1 = 0{,}186$ kraadi

Leiame van't Hoffi koefitsiendi:

$$\frac{\Delta t'_{\text{külm.}}}{\Delta t_{\text{külm.}}} = \frac{0{,}196}{0{,}186} = 1{,}052$$

Arvutame elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme, võttes arvesse, et tema molekul dissotsieerub kaheks iooniks:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{1{,}052 - 1}{2 - 1} = 0{,}052 \text{ ehk } 5{,}2\%$$

Tegelikult määratakse elektrolüütide dissotsiatsiooniaste lahuste elektrijuhtivuse mõõtmise abil. Elektrolüütide lahuste elektrijuhtivust iseloomustatakse elektri-erijuhtivusega. Juhi takistus R on võrdeline tema pikkusega l ja pöördvõrdeline ristlõike pinnaga s:

$$R = \varrho \cdot \frac{l}{s}$$

Võrdetegurit ϱ (roo) nimetatakse *eritakistuseks*. Eritakistusega pöördvõrdelist suurust nimetatakse elektri-erijuhtivuseks ja märgitakse tähega $\varkappa$ (kappa). Kuna eritakistuse dimensiooniks on oom · cm, siis mõõdetakse elektri-erijuhtivust oom^{-1} · cm^{-1}:

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho} \text{ oom}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Elektri ülekannet lahuses teostavad ioonid, sellepärast oleneb lahuse elektri-erijuhtivus ioonide kontsentratsioonist antud lahuses ja nende liikumise kiirusest.

Et saada võrreldavaid andmeid erinevate elektrolüütide jaoks, kasutatakse *ekvivalentjuhtivust* λ (lambda), mis on määratud suhtega

$$\lambda = \frac{\varkappa}{c} = \varkappa V,$$

kus $\varkappa$ on elektri-erijuhtivus; c — lahuse kontsentratsioon g-ekv/cm^3; V — ühte grammekvivalenti lahustunud ainet sisaldava lahuse ruumala cm^3-tes.

Seega, määrates katselisel teel elektrolüüdi lahuse elektri-erijuhtivuse, on kerge arvutada ka ekvivalentjuhtivust.

Elektrolüütide ekvivalentjuhtivus kasvab kontsentratsiooni vähenemisel, kuni saavutab teatud piirväärtuse. Ekvivalentjuhtivuse olenevus lahjendusest on selgitatud tabelis 7 etaanhappe (äädikhappe) näite varal.

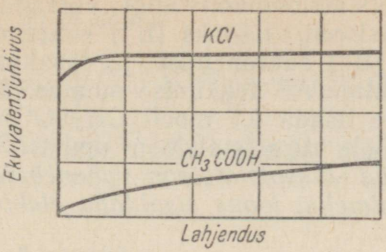
Tabel 7

c	1 n	0,1 n	0,01 n	0,001 n	Lõpmatu lahjendus
λ	1,82	4,60	14,30	41,0	350

Kui kõik elektrolüüdi molekulid on lagunenud ioonideks, on dissotsiatsiooniaste üks ($\alpha = 1$). Sellepärast ei muuda lahuse edasine lahjendamine enam ekvivalentjuhtivuse suurust (joonis 41). Ekvivalentjuhtivuse piirväärtust nimetatakse *ekvivalentjuhtivuseks lõpmatul lahjendusel* ja tähistatakse λ_∞.

Kui $\lambda = \lambda_\infty$, siis dissotsiatsiooniaste $\alpha = 1$, teiste, λ_∞-st erinevate ekvivalentjuhtivuse väärtuste puhul aga $\alpha < 1$. Järelikult ekvivalentjuhtivus on võrdeline dissotsiatsiooniastmega, s. o. kui $\alpha < 1$, võrdub ekvivalentjuhtivus osaga ekvivalentjuhtivusest lõpmatul lahjendusel λ_∞.

$$\lambda = \lambda_\infty \cdot \alpha$$



Joon. 41. Ekvivalentjuhtivuse muutumine lahuse lahjendamisel.

Siit järeldub, et dissotsiatsiooniaste võrdub jagatisega, mis on saadud ekvivalentjuhtivuse antud lahjendusel jagamisel ekvivalentjuhtivusega lõpmatul lahjendusel:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Küsimused.

1. Mida nimetatakse elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmeks?
2. Millega võrdub van't Hoffi koefitsiendi maksimaalne suurus a) $CaCl_2$, b) Na_3PO_4 lahuste puhul?
3. Missugune on matemaatiline sõltuvus elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme ja van't Hoffi koefitsiendi vahel?

§ 61. Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant ja selle seos dissotsiatsiooniastmega. Nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioon väljendub võrrandiga

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

Tähistame nõrga elektrolüüdi dissotsieerumata molekulide kontsentratsiooni [AB] ja ioonide kontsentratsiooni $[A^+]$ ja $[B^-]$. Massitoime seadusele vastavalt on tasakaalu puhul

$$\frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = K$$

Tasakaalukonstanti K nimetatakse sel juhul *dissotsiatsioonikonstandiks.* Tema suurus on jääv lahuse kontsentratsiooni mistahes muutusel, sellepärast iseloomustab ta täpsemalt kui dissotsiatsiooniaste elektrolüüdi võimet laguneda ioonideks.

Mida suurem on K, seda suurem on ioonide kontsentratsioon tasakaalu korral, s. o. seda tugevamini dissotsieerub antud elektrolüüt.

Näiteks iooniline tasakaal etaanhappe lahuses väljendub võrrandiga

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Tema tasakaalukonstant on

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

Nõrga elektrolüüdi AB dissotsiatsioonikonstandi võrrandist nähtub, et ühe iooni kontsentratsiooni, näiteks $[B^-]$ suurendamine põhjustab korrutise $[A^+]\cdot[B^-]$ suurenemist ja tasakaalu nihkumist dissotsieerimata molekulide AB tekkimise suunas. Kui näiteks CH_3COOH 0,1 *M* lahusele lisada 0,1 mooli CH_3COONa, siis väheneb etaanhappe molekulide dissotsiatsioon umbes 360 korda. Järelikult, *nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioon väheneb järsult tema lahusele tugeva, samanimelisi ioone sisaldava elektrolüüdi lisamisel.*

Dissotsiatsioonikonstandi ja dissotsiatsiooniastme vahel on sõltuvus, mida selgitame ammoniaagi vesilahuse dissotsiatsiooni näite varal:

$$NH_3\cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

NH_4^+ = ja OH^--ioonide kontsentratsioon võrdub lahuse algkontsentratsiooni $c_{NH_3\cdot H_2O}$ ja dissotsiatsiooniastme korrutisega, s. o.

$$[NH_4^+]=[OH^-]=c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot\alpha$$

Ammoniaagi vesilahuses on dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon

$$[NH_3\cdot H_2O]=c_{NH_3\cdot H_2O}-c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot\alpha=c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot(1-\alpha)$$

Asetades ioonide ja molekulide kontsentratsioonide tähendused dissotsiatsioonikonstandi võrrandisse, saame:

$$K=\frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3\cdot H_2O]}=\frac{c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot\alpha\cdot c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot\alpha}{c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot(1-\alpha)}=\frac{c_{NH_3\cdot H_2O}\cdot\alpha^2}{1-\alpha}$$

Üldkujul väljendub iga kaheks iooniks dissotsieeruva nõrga elektrolüüdi puhul seos dissotsiatsioonikonstandi ja dissotsiatsiooniastme vahel sõltuvusega, mida tuntakse *W. Ostwaldi lahjendusseaduse* nime all:

$$K=\frac{c\cdot\alpha^2}{1-\alpha}$$

Kui nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste on väga väike ($\alpha<0{,}05$), siis võib suuruse $(1-\alpha)$ lugeda võrdseks ühega. Siis saab eelnev valem lihtsama kuju:

$$K=c\cdot\alpha^2,\quad \text{siit } \alpha=\sqrt{\frac{K}{c}}$$

Järelikult on nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste pöördvõrdeline elektrolüüdi molaarse kontsentratsiooni ruutjuurega, s. t. *lahuse lahjendamisel dissotsiatsiooniaste suureneb.*

Näiteks ammoniaakhüdraadi dissotsiatsiooniaste

($K=1{,}8\cdot10^{-5}$) 1,0 *M* lahuses on

$$\alpha_1=\sqrt{\frac{K}{c}}=\sqrt{\frac{1{,}8\cdot10^{-5}}{1}}=4{,}25\cdot10^{-3}\ \text{(ehk 0,425\%)}$$

0,1 *M* lahuses

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-2} \text{ (ehk 1,34\%)},$$

Mõnede elektrolüütide dissotsiatsioonikonstantide ja dissotsiatsiooniastme väärtused on antud tabelis 8.

Küsimused.

1. Mida nimetatakse elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandiks?
2. Kumb on nõrgem, kas etaanhape ($K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) või lämmastikushape ($K = 4 \cdot 10^{-4}$)?
3. Miks väheneb lahuses tunduvalt H^+-ioonide kontsentratsioon, kui nõrgale divesiniksulfiidhappele (H_2S) lisada väike kogus naatriumsulfiidi (Na_2S)?
4. Kuidas arvutada binaarse elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet, kui on teada dissotsiatsioonikonstant ja lahuse molaarne kontsentratsioon?

Tabel 8

Elektrolüüt	Valem	Dissotsiatsioonikonstant	Dissotsiatsiooniaste 0,1 *n* lahuses %
Lämmastikushape	HNO_2	$K = 4 \cdot 10^{-4}$	6,4
Ammoniaagi vesilahus (ammoniaakhüdraat)	$NH_3 \cdot H_2O$	$K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$	1,3
Boorhape	H_3BO_3	$K_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1{,}7 \cdot 10^{-14}$	0,007
Metaanhape (sipelghape)	HCOOH	$K = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$	4,2
Väävlishape	H_2SO_3	$K_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$	20,0
Divesiniksulfiidhape	H_2S	$K_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$	0,07
Vesiniktsüaniidhape	HCN	$K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Süsihape	H_2CO_3	$K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$	0,17
Etaanhape (äädikhape)	CH_3COOH	$K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$	1,3
Fosforhape (orto)	H_3PO_4	$K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 2{,}2 \cdot 10^{-13}$	27
Vesinikfluoriid	HF	$K = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$	8,5
Hüpokloorishape	HClO	$K = 3{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,05
Oblikhape	$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$	31

§ 62. Astmeline dissotsiatsioon. Mitmevalentse aniooniga või mitmevalentse katiooniga elektrolüüdid *dissotsieeruvad astmeliselt,* välja arvatud lihtsoolad. Mitmealuselised happed, nagu H_3PO_4, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2S, eraldavad vesinikioone mitmes astmes ehk järgus. Väävlishappe puhul on dissotsiatsioonijärkude võrrandid järgmised:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$$

Iga dissotsiatsioonijärku iseloomustab eri dissotsiatsioonikonstant. Toodud tasakaaludele vastavad

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

Dissotsiatsioonikonstandid näitavad, et väävlishappel toimub teine dissotsiatsioonijärk tunduvalt vähemal määral kui esimene järk. Lahuse happelisus on tingitud peamiselt H_2SO_3 molekulide esimesest dissotsiatsioonijärgust. Väävlishappe vesilahus sisaldab peale H^+-ioonide HSO_3^-- ja SO_3^{2-}-ioone, kusjuures HSO_3^--ioone on rohkem kui SO_3^{2-}-ioone.

Molekulis rohkem kui ühte hüdroksiidrühma sisaldava aluse järgulise dissotsiatsiooni näiteks võib olla kaltsiumhüdroksiid. Dissotsiatsiooni esimeses järgus toimub ühe OH^--iooni eraldumine:

$$Ca(OH)_2 = CaOH^+ + OH^-$$

Dissotsiatsiooni teises järgus eraldub $CaOH^+$-ioonist teine OH^--ioon. Hüdroksiidi teise järgu dissotsiatsioon on pöörduv:

$$CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$$

Vesiniksoolad ja hüdroksiidsoolad dissotsieeruvad samuti astmeliselt. Näiteks:

$$NaHSO_3 = Na^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- = H^+ + SO_3^{2-}$$

Vesiniksool $NaHSO_3$ laguneb vees lahustumisel täielikult Na^+- ja HSO_3^--ioonideks. Teise järgu dissotsiatsioon toimub

vähesel määral. Niisugune erinevus vesiniksoola esimese ja teise järgu dissotsiatsioonis on tingitud sidemete erinevast iseloomust; Na^+ ja HSO_3^- vahel on iooniline side, vesiniku ja happejäägi SO_3^{2-} vahel kovalentselt-polaarne side.

Küsimused ja harjutused.

1. Milles seisneb astmeline dissotsiatsioon?
2. Kirjutada arseenhappe (H_3AsO_4) järgulise dissotsiatsiooni võrrandid.
3. Missuguseid ioone on $KHSO_3$ ja KH_2PO_4 lahustes rohkem ja missuguseid vähem? Kirjutada nende soolade dissotsiatsiooni võrrandid.
4. Missugune lahus sisaldab võrdse molaarse kontsentratsiooni puhul rohkem CH_3COO^- -ioone, kas CH_3COOH lahus või CH_3COONa lahus?

§ 63. Ioonide aktiivsus. Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad vesilahustes täielikult ioonideks. Kuid eksperimentaalselt määratavad elektrijuhtivuse, külmumistemperatuuri languse ja keemistemperatuuri tõusu väärtused osutuvad tugevate elektrolüütide lahustes mõnevõrra väiksemaks, kui võiks eeldada täielikul ioonideks dissotsieerumisel.

Kaasaegne tugevate elektrolüütide teooria seletab seda järgmiselt. Ioonid, milledel on samanimelised laengud, tõukuvad lahuses üksteisest eemale, ja vastupidi, ioonid, milledel on vastasnimelised laengud, tõmbuvad vastastikku. Selle tagajärjel loob iga ioon enese ümber vastasnimeliselt laetud ioonidest «atmosfääri». See *ioonatmosfäär* pidurdab ioonide liikumist lahuses, põhjustab lahuse elektrijuhtivuse vähenemist ja loob elektrolüüdi mittetäieliku dissotsiatsiooni mulje. Sellepärast ei saa mõne iooni kontsentratsioon täielikult iseloomustada lahuse omadusi ilma ioonide vastastikuseid jõude lahuses arvestamata. Tugevate elektrolüütide eksperimentaalselt määratav dissotsiatsiooniaste osutub väiksemaks kui üks ja seda nimetatakse sageli *näilikuks dissotsiatsiooniastmeks*.

Lahuse kontsentratsiooni suurenemisel kasvab ioonide vastastikune elektrostaatiline toime kauguse vähenemise tõttu nende vahel. Sellepärast väheneb nende liikumise kiirus elektriväljas, mis põhjustab lahuse elektrijuhtivuse veelgi suuremat alanemist. Seega ioonide vastastikune elektrostaatiline toime mõjub lahuse omadustele nii, nagu mõjuks ioonide osaline ühinemine molekulideks.

Tugeva elektrolüüdi lahuse omaduste hindamiseks kasutatakse praegusel ajal *ioonide aktiivse kontsentratsiooni* mõistet, mis võtab arvesse ioonide vastastikust toimet ja annab arvutustel elektrijuhtivuse, lahuse külmumistemperatuuri languse ja keemistemperatuuri tõusu õiged väärtused. Seega aktiivne kontsentratsioon a_{ioon} on iooni toimiv, kuid tinglik kontsentratsioon. Ta on võrdeline iooni tegeliku, tugeva elektrolüüdi vees lahustumisel tekkiva kontsentratsiooniga c_{ioon} (g-ioon/liiter), s. o.

$a_{ioon} = f \cdot c_{ioon}$,

kus f on võrdetegur, mis arvestab antud iooni vastastikust toimet ümbritseva keskkonnaga.

Tugeva elektrolüüdi lahuses on iooni tegelik kontsentratsioon võrdne või täisarv korda suurem lahustunud aine *mool/liitrites* väljendatud kontsentratsioonist. Näiteks K_2SO_4 1 *M* lahuses $C_{SO_4^{2-}} = 1$ g-ioon/liiter, $c_{K^+} = 2$ g-ioon/liiter.

Iooni toimivat aktiivset kontsentratsiooni nimetatakse sagedasti lühidalt *aktiivsuseks* ja võrdetegurit f *aktiivsusteguriks.*

Iooni aktiivsustegur oleneb kõikide lahuses olevate ioonide kontsentratsioonist ja valentsist.

Aktiivsustegur on tavaliselt väiksem kui üks ja ainult lahuse väga suurel lahjendusel, kui kaugus ioonide vahel saab küllalt suureks ja ioonidevahelised jõud ei avalda mõju ioonide liikumisele, läheneb aktiivsusteguri väärtus ühele. Sel juhul $a_{ioon} \approx c_{ioon}$, s. o. ioonide liikumine lahuses ei ole takistatud. Tugevate elektrolüütide puhul leiab see aset ainult lahjendatud lahustes, elektrolüüdi kontsentratsioonidel alla 0,0001 mool/liiter.

Et aktiivsustegur tugevate elektrolüütide lahustes on väiksem kui üks ($f_{ioon} < 1$), siis on ioonide aktiivsus väiksem kui nende kontsentratsioon ($a_{ioon} < c_{ioon}$). Nii võrdub 0,1 *M* soolhappe lahuses koefitsient f ühe laenguga ioonidel H^+ ja Cl^- 0,81-ga. Elektrivoolu juhtivate, osmootset rõhku põhjustavate ja lahuse külmumis- ja keemistemperatuuri muutusele mõjuvate H^+- ja Cl^--ioonide kontsentratsioon on seega:

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f = 0{,}1 \cdot 0{,}81 = 0{,}081 \text{ g-ioon/liiter}$$
$$a_{Cl^-} = c_{Cl^-} \cdot f = 0{,}1 \cdot 0{,}81 = 0{,}081 \text{ g-ioon/liiter}$$

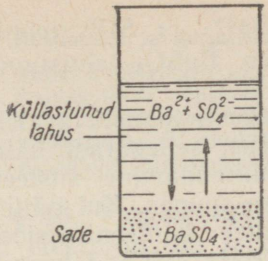
Seega H^+- ja Cl^--ioonide aktiivsus 0,1 *M* soolhappe lahuses on natuke väiksem nende tegelikust, kõikide HCl molekulide ioonideks dissotsieerumisel tekkivast kontsentratsioonist.

Küsimused.

1. Miks tugevad elektrolüüdid ei allu massitoime seadusele?
2. Miks on ioonide liikumine tugevate elektrolüütide lahustes piiratud?
3. Mis on iooni aktiivne kontsentratsioon?

§ 64. **Lahustuvuskorrutis.** Elektrolüütidel, millede kristallivõre koosneb ioonidest, ei lähe lahusesse molekulid, vaid üksikud ioonid; sellepärast tekib küllastunud lahuses tasakaal lahusesse läinud ioonide ja lahustatava aine tahke faasi vahel. Sademe lahustumisel toimub ka vastupidine protsess — lahustunud aine kristallisatsioon.

Aine sademena eraldumise kiirus kasvab sel määral, kuidas suureneb aine kontsentratsioon lahuses. Lõpuks muutub aine



Joon. 42. Tasakaal sademe ja lahuses olevate ioonide vahel.

sadestumise kiirus võrdseks tema lahustumise kiirusega, s. o. lahuse ja sademe vahel tekib dünaamiline tasakaal (joonis 42): ajaühikus läheb lahusesse samasugune hulk ainet, nagu teda kristalliseerub sademe pinnal.

Kui võtta raskesti lahustuva soola $BaSO_4$ küllastunud lahus, tekib sademe $BaSO_4$ ja lahuses olevate ioonide Ba^{2+} ja SO_4^{2-} vahel dünaamiline tasakaal:

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

tahke faas — küllastunud lahus

Rakendades sellele tasakaalule massitoime seadust ja võttes arvesse, et tahke faasi $BaSO_4$ kontsentratsioon ei esine tasakaalukonstandi väljenduses, võime kirjutada:

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = K$$

Võrrandist nähtub, et *raskesti lahustuva elektrolüüdi küllastunud lahuses on tema ioonide kontsentratsioonide korrutis antud temperatuuril jääv suurus. Seda suurust nimetatakse lahustuvuskorrutiseks ja märgitakse tähega L.*

$BaSO_4$ küllastunud lahuse jaoks saame temperatuuril 25° C

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = L_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$$

Kui raskesti lahustuva elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonide korrutis lahuses on tema lahustuvuskorrutisest väiksem, näiteks:

$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < L_{BaSO_4}$, s. o. väiksem kui $1 \cdot 10^{-10}$,

siis ei ole lahus küllastunud ja temas võib lahustuda veel baariumsulfaati. Kui lahuses olevate ioonide kontsentratsioonide korrutis ületab lahustuvuskorrutise, näiteks:

$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > L_{BaSO_4}$, s. o. suurem kui $1 \cdot 10^{-10}$,

siis on lahus üleküllastunud ja $BaSO_4$ hakkab välja sadenema.

Sademe tekkimine kestab niikaua, kuni Ba^{2+}- ja SO_4^{2-}-ioonide kontsentratsioonide korrutis saab võrdseks $BaSO_4$ lahustuvuskorrutisega.

Ioonide kontsentratsioonide korrutis raskesti lahustuva elektrolüüdi küllastunud lahuses on jääv suurus, sellepärast häirib ühe iooni kontsentratsiooni igasugune suurendamine süsteemi tasakaalu ja nihutab selle sademe tekkimise suunas. Kui näiteks $BaCl_2$ lisamisega suurendada Ba^{2+}-ioonide kontsentratsiooni $BaSO_4$ küllastunud lahuses, siis ületab $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ korrutis L_{BaSO_4}, mis põhjustab otsekohe $BaSO_4$ sademe tekkimise. Selle tagajärjel väheneb lahuses baariumsulfaadi hulk, kuid $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ ioonide kontsentratsioonide korrutis saab jälle võrdseks L_{BaSO_4}-ga. Järelikult raskesti lahustuva elektrolüüdi lahustuvus väheneb tema lahusele samanimeliste ioonide lisamisel.

Elektrolüüdi lahustuvuskorrutise suuruse järgi võib arvutada tema lahustuvuse, ja vastupidi, määrates katselisel teel aine lahustuvuse, võib arvutada tema lahustuvuskorrutise.

Näide 1. Hõbejodiidi AgI lahustuvus temperatuuril 25°C on $1{,}22 \cdot 10^{-8}$ mool/l. Arvutada lahustuvuskorrutis.

Lahendus. Ag^+- ja I^--ioonide kontsentratsioon võrdub arvuliselt lahustunud soola kontsentratsiooniga:

$$[Ag^+] = [I^-] = 1{,}22 \cdot 10^{-8} \text{ g-ioon/liiter}$$

Seega

$$L_{AgI} = [Ag^+] \cdot [I^-] = (1{,}22 \cdot 10^{-8})^2 \approx 1{,}5 \cdot 10^{-16}$$

Näide 2. $BaSO_4$ lahustuvuskorrutis on $1 \cdot 10^{-10}$. Arvutada lahustuvus vees S_{BaSO_4}, väljendatuna milligrammides liitri kohta.

Lahendus. Et $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, siis

$$S_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

Ülesande tingimuste järgi

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10},$$

millest

$$S^2_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ ja } S_{BaSO_4} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mool/liiter}$$

Et üle minna milligrammidena liitri kohta väljendatud lahustuvuse juurde, korrutame leitud suuruse $BaSO_4$ molekulmassiga, mis võrdub 233,43, ja 1000-ga; siis saame:

$$S_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 233{,}43 \cdot 1000 = 2{,}33 \text{ mg/liiter}$$

Küsimused ja harjutused.

1. Mida nimetatakse aine lahustuvuskorrutiseks?
2. Kuidas tuleb nimetada lahuseid, milles mingi raskesti lahustuva elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonide korrutis on a) väiksem kui tema lahustuvuskorrutis, b) võrdne lahustuvuskorrutisega?
3. Kirjutada lahustuvuskorrutise valem: a) AgCl, b) $PbSO_4$.

§ 65. Vahetusreaktsioonid elektrolüütide lahustes. Reaktsioonid elektrolüütide lahustes toimuvad lahustunud ainete ioonide vahel. Reaktsioonid toimuvad, kui lahuses olevad ioonid võivad moodustada *raskesti lahustuva* või *vähedissotsieeruva* või *kergesti lenduva aine.*

Lisame hõbenitraadi lahusele soolhapet või mõne kloriidi lahust:

$$AgNO_3 + HCl = \downarrow AgCl + HNO_3$$

$$AgNO_3 + NaCl = \downarrow AgCl + NaNO_3$$

Mõlemal juhul tekib üks ja sama iseloomulik valge «kohupiimataoline», vees praktiliselt lahustumatu hõbekloriidi sade. Kõik ained, välja arvatud AgCl, on lahuses ioonidena.

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = \downarrow AgCl + H^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- = \downarrow AgCl + Na^+ + NO_3^-$$

Nende reaktsioonide olemus seisneb lahuses olevate Ag^+- ja Cl^--ioonide vastastikuses toimes, mille tagajärjel tekib AgCl sade. Kuna H^+-, Na^+- ja NO_3^--ioonidega antud reaktsioonides mingit muudatust ei toimu, võib nad võrrandi koostamisel jätta märkimata. Eespool vaadeldud protsesse väljendatakse ühe üldise võrrandiga:

$$Ag^+ + Cl^- = \downarrow AgCl$$

Reaktsioonid, mida väljendavad võrrandid

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

$$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 = \downarrow BaSO_4 + 2KOH$$

seisnevad Ba^{2+}-ioonide ühinemises SO_4^{2-}-ioonidega, mille tulemusena eraldub baariumsulfaadi ($BaSO_4$) sade. Reaktsioone võib väljendada ühe üldise võrrandiga:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = \downarrow BaSO_4$$

Niisuguseid lihtsustatud, elektrolüütide lahustes kulgevate reaktsioonide olemust edasiandvaid võrrandeid nimetatakse *iooni-*

võrranditeks. Lahusest väljasadenevaid raskesti lahustuvaid ühendeid, vähedissotsieeruvaid elektrolüüte ja kergesti lenduvaid aineid kirjutatakse ioonivõrrandites alati molekulaarsena. Vähedissotsieeruva aine tekkimisega kulgeva reaktsiooni näitena võib tuua tugeva happe ja tugeva aluse neutraliseerimisreaktsiooni:

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O$$

Kõik ained, välja arvatud vesi, esinevad lahuses ioonidena:

$$H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- = K^+ + NO_3^- + H_2O$$

Kõrvaldades reaktsioonist mitteosavõtvad ioonid võrrandist, saame ioonivõrrandi:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Lahuses vähedissotsieeruva ühendi tekkimisega kulgeva reaktsiooni teiseks näiteks võib olla tugevate hapete reageerimine nõrkade hapete sooladega. Need reaktsioonid kulgevad nõrga happe tekkimise suunas. Näiteks HCl reageerimisel CH_3COONa-ga tekib vähedissotsieeruv etaanhape (CH_3COOH):

$$HCl + CH_3COONa = CH_3COOH + NaCl$$

Tugeva happe dissotsieerumisel tekkivad H^+-ioonid reageerivad naatriumetanaadi dissotsiatsioonil tekkivate CH_3COO^--ioonidega:

$$H^+ + Cl^- + CH_3COO^- + Na^+ = CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

Kõrvaldades reaktsioonist mitteosavõtvad ioonid võrrandist, saame ioonivõrrandi:

$$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$$

Vahetusreaktsiooni näiteks, mille puhul tekib lahusest gaasi näol osalt eralduv aine, võib olla reaktsioon naatriumsulfiidi ja soolhappe vahel:

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + \uparrow H_2S$$

või ioonivõrrandina:

$$S^{2-} + 2H^+ = \uparrow H_2S$$

Gaasilise aine eraldumisega kulgeb vahetusreaktsioon ka sel juhul, kui ioonide ühinemise tulemusena tekivad ebapüsivad, kergesti lagunevad ained. Nii eraldub soolhappe toimel väävlishappe sooladele vääveldioksiid (SO_2):

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SO_3$$

$$H_2O \quad SO_2$$

Ioonivõrrand:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ = \uparrow SO_2 + H_2O$$

Raskesti lahustuvate ainete lahustumisel toimuvad elektrolüütide lahustes vahetusreaktsioonid, näiteks:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$

Kuna absoluutselt lahustumatuid aineid ei ole olemas, sisaldab vedelik $Mg(OH)_2$ sademe kohal teatud hulga Mg^{2+}- ja OH^--ioone. Soolhappe lisamisel niisugusele lahusele reageerivad OH^--ioonid H^+-ioonidega, moodustades vähedissotsieeruvaid vee molekule. Magneesiumhüdroksiidi soolhappes lahustumise reaktsioon väljendub ioonivõrrandina:

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$$

Seega, et sadet lahustada, tuleb vähendada kas või ühe iooni kontsentratsiooni küllastunud lahuses. Selleks tuleb siduda ühed sademest lahusesse läinud ioonid lisatava reaktiivi ioonidega vähedissotsieeruvaks ühendiks.

Veel kergemini lahustub sade, kui reaktsiooni tulemusena tekkiv nõrk elektrolüüt laguneb gaasi eraldumisega. Näiteks tugeva happe toimel raskesti lahustuvale $CaCO_3$ tekib süsihape (H_2CO_3), mis laguneb CO_2 eraldumisega:

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2CO_3$$

$$H_2O \quad CO_2$$

Vaadeldud näidetest selgub, et *keemilised reaktsioonid elektrolüütide lahustes kulgevad vabade ioonide sidumise suunas.*

Tugevate elektrolüütide, näiteks KCl ja $NaNO_3$ segunemisel on lahuses K^+-, Cl^--, Na^+- ja NO_3^--ioonid, mis ei moodusta ei raskesti lahustuvaid ühendeid, vähedissotsieeruvaid aineid ega gaase. Järelikult sel juhul ioonid keemiliselt ei reageeri, s. o. reaktsiooni ei toimu.

Küsimused ja harjutused.

1. Missuguste ainete tekkimise suunas kulgevad vahetusreaktsioonid elektrolüütide lahustes?
2. Miks kulgevad järgmistes võrrandites antud reaktsioonid vasakult paremale?

$Ba(NO_3)_2 + K_2SO_4 = \downarrow BaSO_4 + 2KNO_3$

$Ba(OH)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2H_2O$

$(NH_4)_2S + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + \uparrow H_2S$

Kirjutada ioonivõrrandid.

3. Kirjuta antud skeemide järgi kulgevate reaktsioonide ioonivõrrandid:

$Fe_2(SO_4)_3 + SrCl_2 \rightarrow FeCl_3 + \downarrow SrSO_4$

$Fe(NO_3)_3 + KOH \rightarrow \downarrow Fe(OH)_3 + KNO_3$

$HNO_3 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NH_4NO_3 + H_2O$

4. Koostada molekulivõrrandid protsessidele, mis vastavad järgmistele iooni-võrranditele:

$Pb^{2+} + 2I^- = \downarrow PbI_2$ $\quad Cu^{2+} + 2OH^- = \downarrow Cu(OH)_2$

$Ag^+ + Br^- = \downarrow AgBr$ $\quad Ca^{2+} + CO_3^{2-} = \downarrow CaCO_3$

§ 66. Vee ioonkorrutis. Puhas destilleeritud vesi juhib vähesel määral elektrivoolu. Järelikult on vee molekulid, kuigi väga vähe, dissotsieerunud vesinikioonideks ja hüdroksiidioonideks:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Rakendades vee dissotsiatsiooni pöörduvale protsessile massitoime seadust, saab teda iseloomustada vastava dissotsiatsioonikonstandiga:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (1)$$

H_2O dissotsiatsioonikonstandist järeldub, et vesi on väga nõrk elektrolüüt, järelikult on H^+- ja OH^--ioonide kontsentratsioon vees äärmiselt väike.

Puhta vee elektrijuhtivuse mõõtmise alusel leiti, et olgugi et teda 1 liitris sisaldub $\frac{1000}{18{,}016} = 55{,}56$ mooli, laguneb ioonideks ainult 10^{-7} mooli. Sellepärast võib vee dissotsieerumata molekulide kontsentratsiooni, mis võrdub $55{,}56 - 10^{-7}$ mooliga, pidada võrdseks 55,56 mooliga. Teiste sõnadega, vee dissotsieerumata osa kontsentratsiooni võib pidada jäävaks suuruseks.

Kui võrrand *1* ümber kujundada

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O], \qquad (2)$$

siis on võrrandi *2* parempoolses osas kahe jääva suuruse korrutis, mis omakorda on jääv suurus. Seda suurust saab määrata, kui võrrandi *2* parempoolsesse ossa asetada dissotsiatsioonikonstandi ja vee kontsentratsiooni väärtused:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 1 \cdot 10^{-14} \qquad (3)$$

Võrrandist *3* on näha, et vees ja samuti mistahes elektrolüüdi lahuses on H^+- ja OH^--ioonide kontsentratsiooni korrutis alati jääv ning võrdub 10^{-14} (temperatuuril 22° C). Seda jäävat suurust tähistatakse K_v ja nimetatakse *vee ioonkorrutiseks.*

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_v = 10^{-14} \qquad (4)$$

Vee dissotsiatsioon on endotermiline protsess:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- - 13{,}7 \text{ kcal}$$

Sellepärast nihkub tasakaal temperatuuri tõusul ioonide tekkimise suunas, mis põhjustab K_v suurenemist. Temperatuuri mõju vee ioonkorrutise väärtusele on näha järgmistest andmetest:

temperatuuril 0° C $K_v = 0{,}13 \cdot 10^{-14}$
temperatuuril 22° C $K_v = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$
temperatuuril 50° C $K_v = 5{,}66 \cdot 10^{-14}$
temperatuuril 100° C $K_v = 74{,}00 \cdot 10^{-14}$

Vee molekuli dissotsiatsioonil tekib üks vesinikioon ja üks hüdroksiidioon. Järelikult võib puhta vee puhul kirjutada:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_v} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-ioon/liiter}$$

Lahuseid, milledes H^+-ioonide kontsentratsioon võrdub OH^--ioonide kontsentratsiooniga, nimetatakse neutraalseteks lahusteks.

Happe lisamisel veele tõuseb H^+-ioonide kontsentratsioon ja alaneb vastavalt OH^--ioonide kontsentratsioon. Järelikult happe lahuses on vesinikioonide kontsentratsioon alati suurem kui hüdroksiidioonide kontsentratsioon. Vastupidi, leelise lisamine veele tõstab OH^--ioonide kontsentratsiooni, seejuures langeb vastavalt H^+-ioonide kontsentratsioon. Seega on leeliselises keskkonnas vesinikioonide kontsentratsioon hüdroksiidioonide kontsentratsioonist väiksem.

Vesinikioonide kontsentratsioon näitab keskkonna iseloomu:

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ *neutraalne keskkond*
$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ *happeline keskkond*
$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ *aluseline keskkond*

Kasutades vee ioonkorrutise väärtust, saab OH^--ioonide kontsentratsiooni teades arvutada H^+-ioonide kontsentratsiooni, ja teades H^+-ioonide kontsentratsiooni, arvutada OH^--ioonide kontsentratsiooni:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}\,; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Näide 1. OH^--ioonide kontsentratsioon on 10^{-10} g-ioon/l. Arvutada H^+-ioonide kontsentratsioon.

Lahendus.

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ g-ioon/liiter}$$

Näide 2. Pärast happe lisamist veele suurenes H^+-ioonide kontsentratsioon 1000 korda. Millega võrdus siis OH^--ioonide kontsentratsioon?

Lahendus. Neutraalses lahuses $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ g-ioon/liiter; pärast happe lisamist veele

$$[H^+] = 10^{-7} \cdot 10^3 = 10^{-4} \text{ g-ioon/liiter}$$

$$[OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ g-ioon/liiter}$$

Ülesannet võib lahendada ka teisiti. H^+-ioonide kontsentratsioon suurenes 1000 korda, järelikult vähenes OH^--ioonide kontsentratsioon samuti 1000 korda:

$$[OH^-] = 10^{-7} : 1000 = 10^{-7} \cdot 10^{-3} = 10^{-10} \text{ g-ioon/liiter}$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Mida nimetatakse vee ioonkorrutiseks ja kui suur on see temperatuuril 22 °C?
2. Kuidas muutub vee ioonkorrutise väärtus temperatuuri tõusul? Millest on see tingitud?
3. Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on 10^{-5} g-ioon/liiter. Arvutada OH^--ioonide kontsentratsioon.
4. Millega võrdub H^+-ioonide kontsentratsioon lahuses, kui $[OH^-]=10^{-8}$ g-ioon/liiter? Kas niisugusel lahusel on happelised või aluselised omadused?

§ 67. Vesinikeksponent. Iseloomustada lahuse happelisust või aluselisust arvudega, milledel on negatiivsed astendajad, on väga ebamugav. Sellepärast *on tavaks väljendada lahuse happelisust või aluselisust mitte H^+-ioonide kontsentratsiooniga, vaid selle vastupidise märgiga võetud kümnendlogaritmiga. Seda suurust nimetatakse vesinikeksponendiks ja tähistatakse pH.*

$$pH = -\lg [H^+]$$

Neutraalses keskkonnas:

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ g-ioon/liiter}, \quad pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

Kui keskkond on nõrgalt happeline ja $[H^+]$ on näiteks 10^{-6} g-ioon/liiter, siis:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-6} = 6$$

Nõrgalt aluselises keskkonnas $[H^+]$ on 10^{-8} g-ioon/liiter:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-8} = 8$$

Järelikult

happelises keskkonnas $pH < 7$
aluselises keskkonnas $pH > 7$
neutraalses keskkonnas $pH = 7$

Mida väiksem on pH, seda suurem on H^+-ioonide kontsentratsioon ja seda tugevamini on väljendatud lahuse happelisus. Mida suurem on pH, seda suurem on OH^--ioonide kontsentratsioon ja seda suurem lahuse aluselisus.

Olenevust $[H^+]$, pH väärtuse ja keskkonna reaktsiooni vahel võib kujutada skeemina (tabel 9):

Tabel 9

$[H^+]$	1,0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	$[H^+]$
← happelisus suureneb ←								neutraalne keskkond	→ aluselisus suureneb →							
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	pH

pH äärmised väärtused sellel skeemil vastavad vesinikioonide kontsentratsioonile tugeva happe 1 *n* lahuses (pH = 0) ja tugeva aluse 1 *n* lahuses (pH = 14). Lahusel, milles H^+-ioonide kontsentratsioon ületab 1 g-ioon/liiter, on pH väärtus negatiivne ja lahusel, mille H^+-ioonide kontsentratsioon on väiksem kui 10^{-14} g-ioon/liiter, on pH suurem kui 14 (tabel 9-a):

Tabel 9-a

$[H^+]$	2,0	1,0	. . .	10^{-14}	$0{,}5 \cdot 10^{-14}$	.	$[H^+]$
pH	−0,3	0	. . .	14	14,3		pH

Teades vesinikioonide kontsentratsiooni, saab arvutada lahuse pH ja, vastupidi, lahuse pH järgi on kerge määrata H^+-ioonide kontsentratsiooni. Näiteks:

$[H^+] = 10^{-4}$ g-ioon/l — $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-4} = 4$
$[H^+] = 10^{-11}$ g-ioon/l — $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-11} = 11$

H^+-ioonide kontsentratsiooni arvutamiseks lahuse pH järgi kasutatakse sama valemit: $pH = -\lg[H^+]$. Oletame, et lahuse pH on 8,8. Siis:

$$-\lg[H^+] = pH = 8{,}8 \quad \lg[H^+] = -8{,}8 = (-9 + 0{,}2)$$

Antilogaritmide tabelist leiame:

$$[H^+] = 1{,}58 \cdot 10^{-9} \text{ g-ioon/liiter}$$

Nagu H^+- ja OH^--ioonide kontsentratsioonid nii sõltuvad teineteisest ka iga lahuse pH ja pOH ($pOH = -\lg[OH^-]$).

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_v = 10^{-14} \quad \text{(lk. 143)}$$

Logaritmime vee ioonkorrutist:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg K_v = \lg 10^{-14}$$

Muutes märgid vastupidisteks, saame:

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg K_v = -\lg 10^{-14}$$

Võttes arvesse, et

$$-\lg[H^+] = pH \text{ ja } -\lg[OH^-] = pOH,$$

saame

$$pH + pOH = -\lg K_v = 14{,}00 \quad \text{(temperatuuril 22° C)}.$$

N ä i d e. Arvutada lahuse pH, mille $[OH^-] = 10^{-5}$ g-ioon/liiter.
Lahendus. Kasutame tuletatud valemit:

$$pH + pOH = 14$$

Järelikult

$$pH = 14 - pOH; \text{ kuid } pOH = -\lg[OH^-]$$

Siis

$$pH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg 10^{-5} = 14 - 5 = 9$$

Lahuste vesinikioonide kontsentratsioonil on ülisuur tähtsus väga paljude tehnoloogiliste protsesside juures. Paljud keemilised reaktsioonid kulgevad keskkonna rangelt määratud pH väärtusel. H^+- või OH^--ioonide liig lahuses ei kiirenda või aeglusta ainult reaktsiooni kulgemist, vaid võib ka muuta selle suunda.

Küsimused ja harjutused.

1. Mida nimetatakse vesinikeksponendiks?
2. Kolme erineva lahuse pH väärtused on vastavalt 3, 7, 12. Millega võrduvad H^+- ja OH^--ioonide kontsentratsioonid igas lahuses? Missugune lahus on happeline, aluseline, neutraalne?
3. pH väärtus lahuses on 4. Mida tuleb lahusele lisada — hapet või alust, et: a) suurendada pH 6-ni, b) vähendada 2-ni?
4. Kus on pH suurem: a) 0,1 *M* HCl lahuses või 0,1 *M* CH_3COOH lahuses; b) 0,1 *M* KOH lahuses või 0,1 *M* $NH_3 \cdot H_2O$ lahuses?

§ 68. Indikaatorite mõiste. Keskkonna reaktsiooni (happelisust või leeliselisust) määratakse enamasti indikaatorite abil. Neid lisatakse lahusele vähesel hulgal neutraliseerimisreaktsiooni lõpu kindlakstegemiseks ning samuti keskkonna pH määramiseks. Indikaatoritena kasutatakse sel juhul aineid, millel on erinev värvus olenevalt vesinikioonide kontsentratsioonist. Seda liiki indikaatorid kujutavad enesest keerukaid orgaanilisi aineid kas nõrga happe või nõrga aluse omadustega.

Väljendades tinglikult indikaatorite koostist valemitega H Ind ja Ind OH (kus Ind on keerukas ioon — kas anioon või katioon), võib nende jaoks nagu iga teisegi nõrga elektrolüüdi jaoks kirjutada vastava dissotsiatsioonivõrrandi:

$$H\,Ind \rightleftarrows H^+ + Ind^-; \quad Ind\,OH \rightleftarrows Ind^+ + OH^-$$

Indikaatori dissotsieerumata molekulidel on tema ioonide värvusest erinev värvus. Näiteks lakmuse dissotsieerumata molekulidel on punane värvus, aga tema ioonidel Ind^- on sinine värvus; fenoolftaleiini molekulid on värvuseta, aga tema ioonid Ind^- on intensiivselt vabarnapunast värvi.

Erinev värvus on seletatav indikaatoriks oleva orgaanilise aine molekulide ja ioonide erineva struktuuriga.

Happe või aluse lisamine indikaatori lahusele, s. o. vesinikioonide kontsentratsiooni suurendamine või vähendamine, nihutab indikaatori dissotsiatsiooni tasakaalu, mistõttu lahuse värvus muutub. Vaatleme indikaatori dissotsiatsiooni tasakaalu nihkumist, võttes näitena fenoolftaleiini:

$$\underset{\text{värvusetu}}{H\,Ind} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{punane}}{Ind^-}$$

Kui fenoolftaleiini lahusele lisada hapet, siis nihkub tasakaal vesinikioonide kontsentratsiooni suurenemise tõttu vasakule, värvusetu H Ind molekulide tekkimise suunas. Leelise (OH^--ioonide) lisamine põhjustab vesinikioonide sidumist ja järelikult nihutab tasakaalu paremale punase värvusega Ind^--ioonide kontsentratsiooni suurenemise suunas.

Indikaatori värvuse muutumine lahuse pH pideval muutumisel toimub pidevalt, kuid alati pH väärtuste kindla kitsa inter-

valli piirides. Näiteks lakmusel on pH=5,0 puhul punane värvus, mis vesinikioonide kontsentratsiooni edasisel suurendamisel ei muutu, pH=8,0 puhul on tal sinine värvus, mis vesinikioonide kontsentratsiooni vähendamisel ei muutu. pH intervallis 5,0 kuni 8,0 toimub lakmuse värvuse pidev üleminek punasest siniseks. Seda igale indikaatorile kindlat vahemikku kahe pH väärtuse vahel nimetatakse *indikaatori pöördealaks* ehk *pöörde intervalliks* (tabel 10).

Tabel 10

Indikaator	Värvus happelises keskkonnas	Värvus aluselises keskkonnas	Pöördeala pH
Metüüloranz	roosa	kollane	3,1—4,4
Metüülpunane	punane	kollane	4,2—6,3
Lakmus	punane	sinine	5,0—8,0
Fenoolftaleiin	värvusetu	violett-punane	8,2—10,0

Küsimused.

1. Missugustesse keemiliste ühendite klassidesse kuuluvad indikaatorid?
2. Millega on seletatav indikaatori värvuse muutumine?
3. Mida nimetatakse indikaatori pöördealaks?

§ 69. Soolade hüdrolüüs. *Soola hüdrolüüsiks nimetatakse lahustunud soola ioonide reageerimist vee H^+- ja OH^--ioonidega, millega kaasneb keskkonna pH muutumine.*

Soola hüdrolüüsil nihkub vee dissotsiatsiooni iooniline tasakaal. Selle tagajärjel on enamikul soolade lahustel happeline või aluseline reaktsioon.

Vaatleme soolade hüdrolüüsi tüüpilisi juhtumeid.

A. Nõrga aluse ja tugeva happe poolt moodustatud sool. Näitena võtame vees HN_4^+- ja Cl^--ioonideks dissotsieeruva ammooniumkloriidi. Selle soola hüdrolüüsi võib väljendada võrrandiga:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCl$$

Ioonivõrrandina:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

NH_4^+-ioonid reageerivad vee OH^--ioonidega, moodustades vähedissotsieeruva $NH_3 \cdot H_2O$. Cl^--ioonid aga ei ühine H^+-ioonidega, sest vesinikkloriid on tugev elektrolüüt. Selle tagajärjel muutub lahuses H^+-ioonide kontsentratsioon suuremaks OH^--ioonide kontsentratsioonist. Niisugusel lahusel on happelised oma-

dused, tema pH on väiksem kui 7. Näiteks 0,1 *M* NH_4Cl lahuse pH on 5,3.

Nõrga aluse ja tugeva happe poolt moodustatud soolade lahustel on happeline reaktsioon.

Tugeva happe ja nõrga kahe- või mitmealuselise hüdroksiidi poolt moodustatud soola hüdrolüüs kulgeb astmeliselt. Näiteks alumiiniumkloriidi lahustamisel vees toimub soola hüdrolüüs esimeses järgus:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)Cl_2 + HCl$$

Ioonivõrrandina:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

Lahuse tugeval lahjendamisel läheb hüdrolüüs osalt edasi: hüdrolüüsi teises järgus tekib $Al(OH)_2Cl$:

$$Al(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2Cl + HCl$$

Ioonivõrrandina:

$$AlOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$

Vastavalt kolmandale järgule, alumiiniumhüdroksiidi tekkimisega selle soola hüdrolüüs ei lähe, kuna lahusesse koguneb tunduv hulk vesinikioone, mis soodustavad protsessi kulgemist paremalt vasakule.

B. Nõrga happe ja tugeva aluse poolt moodustatud sool. Näiteks kaaliumtsüaniidi hüdrolüüs:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

Ioonivõrrandina:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Hüdrolüüsi tulemusena tekib lahusesse vähe dissotsieeruv hape HCN ja kogunevad OH^--ioonid. Järelikult *nõrga happe ja tugeva aluse poolt moodustatud soola hüdrolüüs põhjustab OH^--ioonide kontsentratsiooni suurenemise lahuses;* pH>7. Näiteks 0,1 *M* KCN lahuse pH on 11,1.

Juhul kui sool on moodustatud tugevast alusest ja kahe- või mitmealuselisest happest, kulgeb hüdrolüüs astmeliselt. Näiteks tavalise kontsentratsiooniga lahustes kulgeb Na_2CO_3 hüdrolüüs praktiliselt ainult vastavalt esimesele järgule, moodustades vesiniksoola:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Ioonilisel kujul:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Tugevasti lahjendatud lahustes toimub Na_2CO_3 hüdrolüüs osalt ka vastavalt teisele järgule, moodustades süsihappe:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$$

Ioonilisel kujul:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Sel juhul kasvab, nagu KCN hüdrolüüsilgi, hüdroksiidioonide kontsentratsioon ja lahus muutub leeliseliseks.

C. Nõrga happe ja nõrga aluse poolt moodustatud sool. Nõrga happe ja nõrga aluse poolt moodustatud soola hüdrolüüsi võib vaadelda CH_3COO^-- ja NH_4^+-ioonideks dissotsieeruva ammooniumetanaadi (CH_3COONH_4) näitel. CH_3COONH_4 hüdrolüüsi tulemusena tekivad kaks nõrka elektrolüüti: etaanhape ja ammoniaagi vesilahus.

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$$

Et antud juhul tekkiva happe ja aluse dissotsiatsioonikonstantide suurused on väga lähedased:

$$K_{CH_3COOH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5};\ K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-5},$$

siis reageerivad vee ioonid CH_3COO^--anioonidega ja NH_4^+-katioonidega umbes ühesugusel määral. Seetõttu vabade H^+- ja OH^--ioonide kontsentratsioon lahuses peaaegu ei muutu ja CH_3COONH_4 lahus jääb praktiliselt neutraalseks. Kuid ammooniumetanaadi hüdrolüüs toimub tunduvalt suuremal määral kui eespool vaadeldud juhtudel, sest mõlemad CH_3COONH_4 hüdrolüüsireaktsiooni produktid, nii hape kui ka alus, on nõrgad elektrolüüdid.

Väga nõrga happe ja väga nõrga aluse poolt moodustatud sool hüdrolüüsub peaaegu täielikult. Näiteks ammooniumsulfiid [$(NH_4)_2S$] hüdrolüüsub lahjendatud lahuses 99,9%. Seda reaktsiooni väljendavad võrrandid:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_3 \cdot H_2O \quad \text{(I aste)}$$

$$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NH_3 \cdot H_2O \quad \text{(II aste)}$$

Niisugused soolad nagu alumiiniumsulfiid (Al_2S_3) või kroomsulfiid (Cr_2S_3) hüdrolüüsuvad täielikult, sest nende hüdrolüüsi tulemusena tekivad raskesti lahustuvad alused ja vähedissotsieeruv hape. Al_2S_3 reageerimist veega väljendab järgmine reaktsiooni võrrand:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + \uparrow 3H_2S$$

Kui vees on lahustatud tugeva aluse ja tugeva happe poolt moodustatud sool, näiteks KCl, siis ei moodusta K^+- ja Cl^--ioonid vee H^+- ja OH^--ioonidega vähedissotsieeruvaid ühendeid. Sel juhul ei saa tasakaal vee dissotsieerumata molekulide ja ioonide vahel häiritud. Niisuguste soolade lahused jäävad neutraalseks. Järelikult *tugeva aluse ja tugeva happe poolt moodustatud soolad ei hüdrolüüsu.*

Käsitletud hüdrolüüsi juhud näitavad, et enamikul sooladest on see protsess pöörduv. Soola hüdrolüüsi võib kvantitatiivselt iseloomustada *hüdrolüüsiastmega.*

Soola hüdrolüüsiastmeks nimetatakse soola hüdrolüüsunud moolide arvu suhet lahuses oleva soola moolide üldarvusse.

Hüdrolüüsiastet märgitakse tähega β:

$$\beta = \frac{\text{soola hüdrolüüsunud moolide arv}}{\text{soola lahustunud moolide üldarv}}$$

Hüdrolüüsiaste näitab, missugune osa lahustunud soolast on hüdrolüüsunud. Kui igast kahest vees lahustunud soola moolist 0,05 mooli on hüdrolüüsunud, siis on hüdrolüüsiaste 0,025 ehk 2,5%.

Lahuse temperatuuri tõus põhjustab soola hüdrolüüsiastme suurenemist. See on seletatav järgmiselt. Vee dissotsiatsioon kasvab temperatuuri tõusul, suureneb H^+- ja OH^--ioonide kontsentratsioon, mistõttu tugevneb soola ioonide ja vee ioonide vaheline reaktsioon. Näiteks ammooniumetanaadi (CH_3COONH_4) lahuse soojendamisel alates 25° kuni 100° C kasvab soola hüdrolüüsiaste 0,4 kuni 9%-ni, s. o. suureneb umbes 22 korda.

$FeCl_3$ hüdrolüüs kulgeb tavalisel temperatuuril esimeses järgus:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

Lahuse soojendamine soodustab hüdrolüüsi, reaktsioon läheb $Fe(OH)_2Cl$ ja isegi $Fe(OH)_3$ tekkimiseni:

$$FeOHCl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl + HCl$$
$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + HCl$$

Lahuse lahjendamine suurendab samuti soola hüdrolüüsiastet. Näiteks KCN kontsentratsiooni vähendamisel kasvab soola hüdrolüüsiaste järgmiselt:

C_{KCN} mool/liiter	0,1	0,02	0,01	0,001	10^{-5}
Soola hüdrolüüsiaste %	1,3	2,9	4,2	12,0	71,0

Eespoolsest nähtub, et nagu iga pöörduva protsessi, nii ka soola hüdrolüüsi tasakaalu saab nihutada.

Tõstes soola lahuse temperatuuri või vähendades soola kontsentratsiooni, s. o. lahust lahjendades, võib tunduvalt suurendada soola hüdrolüüsi ja nihutada tasakaalu paremale. Tasakaalu nihkumist vasakule, s. o. hüdrolüüsi nõrgenemist, soodustavad temperatuuri alandamine ja lahuse kontsentratsiooni tõstmine.

Küsimused ja harjutused.

1. Mida nimetatakse soola hüdrolüüsiks? Missugused soolad hüdrolüüsuvad?
2. Koostada järgnevate soolade hüdrolüüsi ioonivõrrandid: $AlCl_3$, K_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$.
3. On antud järgmiste soolade lahused: CH_3COONa, $NaNO_3$, $NaNO_2$, $(NH_4)_2SO_4$, KCN, NaCl, $CrCl_3$, Na_2SO_4. Näidata, missugustel loetletud lahustest $pH \approx 7$, $pH > 7$ ja $pH < 7$.
4. Miks mõjub lahuse temperatuuri muutumine soola hüdrolüüsiastmele?

VII PEATÜKK

AINE KOLLOIDNE OLEK

Möödunud sajandi keskel tuli inglise teadlane Graham, uurides mitmesuguste lahustunud ainete difusiooni läbi taimsete ja loomsete membraanide, järeldusele, et läbi membraanide difundeeruvatel ainetel on kristalne struktuur, ained aga, mis ei ole võimelised difundeeruma, nagu tärklis, valgud, kummiaraabik, on amorfsed. Sellest lähtudes jagas Graham kõik ained kahte klassi: kristalloidideks ja kolloidideks.

Vaatamata Grahami vaadete teatud piiratusele olid nad teaduses laialt levinud.

1869. a. avaldas I. G. Borštšov arvamuse, et mõnede kolloidide osakesed võivad olla kristalse ehitusega. Edasised uurimused kinnitasid Borštšovi vaateid ja viisid järeldusele, et olenevalt tingimustest võib üks ja sama aine esineda nii kristalloidina kui kolloidina. Näiteks on keedusool tavalistes tingimustes tüüpiline kristalloid, benseenis aga moodustab ta kolloidsüsteemi.

Kolloididest rääkides ei mõisteta selle nime all kaasajal mingisuguste ühendite klassi, vaid aine erilist olekut. Seda olekut iseloomustab peamiselt dispersiooniaste, s. o. aine osakeste mõõtmed, kui aine on ümbritsevas keskkonnas pihustatud olekus.

Kolloidsüsteem koosneb kahest faasist: disperssest faasist ja dispersioonikeskkonnast. Dispersiooniastme poolest asuvad kolloidsüsteemid jämedisperssete süsteemide ja tõeliste lahuste vahel. Dispersse faasi osakeste mõõtmed kolloidsüsteemides on 1 kuni 100 mμ (nm) piirides.

Vedelaid kolloidsüsteeme nimetatakse *kolloidlahusteks* ehk *soolideks*. Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, nimetatakse süsteeme *hüdrosoolideks*. Süsteeme, milledes dispersioonikeskkonnaks on gaasiline aine, nimetatakse *aerosoolideks*, vedela dispersse faasi puhul *uduks,* tahke dispersse faasi puhul *suitsuks*. Kui dispersne faas on gaas ja dispersioonikeskkond vedelik, kannab süsteem nimetust *vaht*. Erilise kolloidsüsteemi moodustavad geelid ehk tarded, millel on mitmed tahkele ainele iseloomulikud mehaanilised omadused. Selles peatükis käsitletakse peamiselt soole ja geele, milles dispersioonikeskkonnaks on vesi.

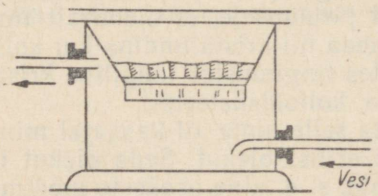
§ 70. Kolloidlahuste valmistamine ja nende omadused. Kolloidlahuseid ehk soole saab valmistada mitmesuguste meetodite järgi. Ühed neist põhinevad suurte osakeste muutmisel väiksemateks ja neid nimetatakse *dispersioonimeetoditeks*; teised seisnevad üksikute molekulide, aatomite või ioonide liitumisel suuremateks agregaatideks ja neid nimetatakse *kondensatsioonimeetoditeks.*

Kolloidlahuste valmistamiseks tavaliselt kasutatav dispersioonimeetod on aine mehaaniline pihustamine nn. kolloidveskis, milles võib saada kuni 10 mμ (nm) läbimõõduga osakesi. Kolloidide valmistamine kondensatsioonimeetodil toimub mitmesuguste, rangelt määratud tingimustel läbiviidavate keemiliste reaktsioonide abil. Lisame näiteks keevale veele raud(III)kloriidi. See hüdrolüüsub ning tekib raud(III)hüdroksiid:

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Antud tingimustes raud(III)hüdroksiid aga ei sadestu, vaid jääb lahusesse, moodustades sooli.

Filterpaber ei pea kolloidosakesi kinni, vaatamata nende suhteliselt suurtele mõõtmetele, sest paberi pooride keskmised mõõtmed on umbes 25 korda suuremad kui kõige suuremad kolloidosakesed. Kuid erinevalt tõelises lahuses olevatest molekulidest ja ioonidest saavad kolloidosakesed kinni peetud näiteks pärgamendi või loomse põie poolt (joonis 43).

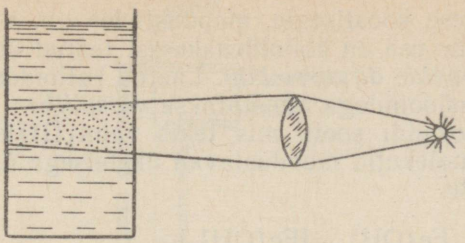


Joon. 43. Dialüsaator.

Kunstlikest või looduslikest materjalidest membraanide võimel takistada kolloidosakeste difusiooni põhineb soolide puhastamise meetod elektrolüütide lisanditest. Seda kolloidosakeste eraldamise meetodit nimetatakse *dialüüsiks.*

Kolloidosakesed, millede mõõtmed ületavad tavaliste molekulide mõõtmeid sadu ja tuhandeid kordi, difundeeruvad tunduvalt aeglasemalt kui molekulid ja ioonid. Osmootne rõhk, külmumistemperatuuri langus ja keemistemperatuuri tõus on kolloidsüsteemides väga väikesed.

Kolloidlahused on läbipaistvad ainult läbiva valguse puhul. Peegeldatud valguse puhul on nad erinevalt tõelistest lahustest tavaliselt hägused, mis on tingitud valguse hajumisest. Kui kolloidlahusest lasta läbi ere kiirtekimp, ilmub vedelikus hästi nähtav valguskoonus (joonis 44). See nähtus, mis sai nimetuse *Tyndalli*



Joon. 44. Tyndalli efekt.

efekt, on seletatav sellega, et iga kolloidosake kujutab enesest sel ajal nagu helendavat täppi, mis võimaldab näha kogu kiirte teed vedelikus.

Kolloidosakesi, mille mõõtmed on nähtava valguse lainepikkusest väiksemad, ei saa näha tavalises mikroskoobis. See on seletatav asjaoluga, et valguse lained painduvad kolloidosakese ümber ega tekita varju. Kolloidosakesi saab nähtavaks teha ultramikroskoobi abil, mis võimaldab vaadelda osakesi tumedal foonil tugeva külgvalgustuse puhul. Seejuures ei saa nähtavaks mitte kolloidosakesed ise, vaid ainult helendavad täpid, mille keskpunktideks nad on.

Tähtsat osa kolloidsüsteemide uurimisel etendab käesoleval ajal elektronmikroskoop, milles valguskiirte asemel kasutatakse elektronide voolu. Elektronmikroskoobi abil saab määrata kolloidosakeste mõõtmeid, s. o. süsteemi dispersiooniastet.

Kolloidosakesed ei kleepu kokku ega sadestu ning võivad teatud tingimustes kaua aega säilitada oma dispersiooniastet. Näitena vaatleme hõbekloriidi kolloidlahust. Naatriumkloriidi lahuse lisamisel hõbenitraadi lahusele tekivad agregaadid, mis koosnevad vaheldumisi paiknevatest Ag^+- ja Cl^--ioonidest. Need agregaadid kujutavad enesest hõbekloriidi kristallide idusid, AgCl mikrokristalle. Niisuguste mikrokristallide pinnakihi ioonidel on võrreldes mikrokristalli sees olevate ioonidega teatud energia liig. Pinnakihi energia liia (vaba pinnaenergia) tõttu toimub mikrokristalli pinnal ioonide adsorptsioon lahusest. Katseliselt on kindlaks tehtud, et peamiselt adsorbeeruvad need ioonid, mis moodustavad adsorbendi kristallivõre.

Kui hõbekloriidi valmistamisel on teatud naatriumkloriidi liig, siis adsorbeeruvad peamiselt Cl^--ioonid, hõbenitraadi liia puhul aga Ag^+-ioonid.

Anioonide adsorptsiooni tagajärjel saab mikrokristalli pind negatiivse laengu, katioonide adsorptsiooni puhul positiivse laengu. Samanimeline laeng takistab osakeste liitumist ja nende kokkupõrkamisel ei teki suuremaid agregaate. Pinnal adsorbeerunud ioonidega mikrokristallid jäävad sellepärast dispersioonikeskkonda, moodustades sooli.

Ühes laetud kolloidosakestega on lahuses ka vastasnimelise laenguga ioonid, mida nimetatakse *vastasioonideks*. Üks osa vas-

tasioone kuulub kolloidosakese koostisesse, moodustades nn. *vastasioonide adsorbse kihi*, teine osa on kolloidosakesest teatud kaugusel ja moodustab *vastasioonide difuusse kihi.* Laetud kolloidosakest ühes difuusse kihi vastasioonidega nimetatakse *mitselliks.*

Vaatleme raud(III)hüdroksiidi sooli, mis tekib raud(III)kloriidi hüdrolüüsil. $Fe(OH)_3$ molekulid moodustavad üksteisega ühinedes molekulide agregaadi:

$$Fe(OH)_3 + Fe(OH)_3 + \ldots Fe(OH)_3 = [Fe(OH)_3]_m$$

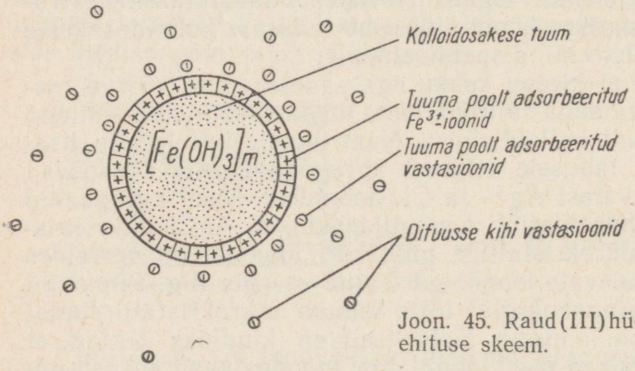
Agregaadi $[Fe(OH)_3]_m$ pind adsorbeerib positiivselt laetud Fe^{3+}-ioone (mida on lahuses raud(III)kloriidi dissotsiatsiooni tõttu):

$$[Fe(OH)_3]_m + n\,Fe^{3+} = [Fe(OH)_3]_m,\ n\,Fe^{3+}$$

Vastasioonideks on antud juhul lahuses olevad negatiivselt laetud Cl^--ioonid. Osa neist tõmmatakse ligi positiivselt laetud ja agregaatide poolt adsorbeeritud Fe^{3+}-ioonide poolt ja kuulub seega kolloidosakese adsorbsesse kihti:

$$[Fe(OH)_3]_m,\ n\,Fe^{3+} + x\,Cl^- = \{[Fe(OH)_3]_m\ n\,Fe^{3+},\ x\,Cl^-\}^{(3n-x)+}$$

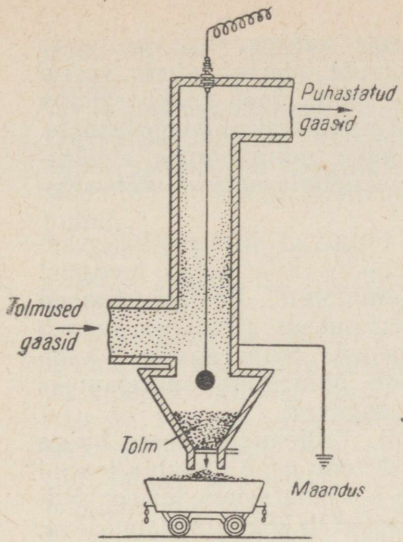
kolloidosake



Joon. 45. Raud(III)hüdroksiidi mitselli ehituse skeem.

Teine osa Cl^--ioone ei kuulu kolloidosakese koostisesse ja moodustab vastasioonide difuusse kihi, mis ümbritseb kolloidosakest. Raud(III)hüdroksiidsooli mitselli (joonis 45) valem on järgmine:

$\{[Fe(OH)_3]_m$	$n\,Fe^{3+}$	$x\,Cl^-\}^{(3n-x)+}$	$(3n-x)\,Cl^-$
agregaat	agregaadi poolt adsorbeeritud ioonid	adsorbse kihi vastasioonid	difuusse kihi vastasioonid
	kolloidosake		
	mitsell		



Joon. 46. Elektrifiltri skeem.

Valemis on: m — $Fe(OH)_3$ molekulide arv kolloidosakese tuumas; n — adsorbeeritud Fe^{3+}-ioonide arv; x — adsorbse kihi vastasioonide (Cl^-) arv; $(3n-x)$ — difuusse kihi vastasioonide (Cl^-) arv.

Soolide püsivus oleneb peamiselt kolloidosakeste laengust. Laengu olemasolu ja tema märki võib katsete abil kindlaks teha. Alalisvoolu mõjul liiguvad positiivselt laetud kolloidosakesed katoodi poole, negatiivselt laetud — anoodi poole. Protsessi, mis toimub kolloidlahusest elektrivoolu läbijuhtimisel, nimetatakse *elektroforeesiks*. Elektroforees leiab praktilist kasutamist. Teda kasutatakse näiteks portselanitööstuses savi puhastamiseks raua oksiididest. Veega segamisel saavad saviosakesed negatiivse laengu, rauaosakesed aga positiivse. Voolu läbijuhtimisel eraldub anoodil puhas savi. Aerosoolide elektroforeesi kasutatakse gaaside puhastamiseks neis hõljuvatest osakestest.

Joonisel 46 on näidatud elektrifiltri skeem. Metalltoru sees on isolaatori külge riputatud traat. See on ühendatud vooluallika negatiivse poolusega. Torupidi liikuvad tolmukübemed saavad samuti negatiivse laengu, tõukuvad traadist eemale ja, lennanud toru seinani, kaotavad laengu ja settivad.

Küsimused.

1. Mille poolest erinevad kolloidlahused tõelistest lahustest?
2. Nimetada kolloidlahuste saamise meetodeid.
3. Kuidas saab kolloidosakesi eraldada lahustunud ainete ioonidest?
4. Milles seisneb Tyndalli efekt?
5. Millest on tingitud kolloidlahuste püsivus?
6. Seletada kolloidosakeste laengu tekkimise põhjust.
7. Mis on mitsell?

§ 71. Koagulatsioon. *Kolloidosakeste suurenemise protsessi nende liitumise tagajärjel molekulaarsete tõmbejõudude mõjul nimetatakse koagulatsiooniks.* Äärmisel juhul lõpeb koagulatsioon aine väljalangemisega sademena, mida nimetatakse *koagulaadiks.*

Tavaliselt kutsub koagulatsiooni esile mingisuguse elektrolüüdi lisamine kolloidlahusele. Koagulatsiooniprotsessi võib seletada järgmiselt.

Lisatud elektrolüüdi ioonide mõjul tungivad difuusse kihi vastasioonid adsorbsesse kihti, jättes kolloidosakese seega laengust ilma või vähendades laengut teatud miinimumini. Pealegi väheneb difuusse kihi vähenemisel ioonatmosfääri paksus; järelikult avaneb kolloidosakestel võimalus üksteisele läheneda. Selle tagajärjel kaob kolloidosakeste püsivus, toimub nende ühinemine suuremateks agregaatideks, mis sademena välja langevad.

Koagulatsiooniks piisab elektrolüüdi võrdlemisi väikese hulga lisamisest. Kuid elektrolüüdi kontsentratsioon peab ületama teatud minimaalse suuruse, mida nimetatakse koagulatsiooni läveks. Niipea kui elektrolüüdi kontsentratsioon saavutab koagulatsiooni läve, kasvab protsessi kiirus järk-järgult elektrolüüdi kontsentratsiooni tõusuga kuni teatud piirilise suuruseni. Elektrolüüdi kontsentratsiooni edasine suurenemine ei mõju sooli koagulatsiooni kiirusele (joonis 47).

Joon. 47. Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju koagulatsiooni kiirusele.

Elektrolüüdi koaguleeriv toime oleneb suurel määral nende ioonide valentsist, millel on kolloidosakese laengu märgiga vastupidine märk. Mida suurem on koaguleerivate ioonide valents, seda vähem elektrolüüti kulub koagulatsiooniks. Et näiteks arseensulfiidi kolloidosakesed kaotaksid negatiivse laengu, peab ühevalentseid katioone (K^+) lisama rohkem kui kahevalentseid katioone (Ba^{2+}) ja viimaseid rohkem kui kolmevalentseid katioone (Al^{3+}).

Positiivse laenguga osakeste, näiteks raud(III)hüdroksiidi koagulatsiooni kutsuvad esile anioonid. Näiteks anioonide reas Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} on kõige suurem koaguleeriv toime negatiivsel kolmevalentsel PO_4^{3-}-ioonil.

Suhe ühevalentsete, kahevalentsete ja kolmevalentsete ioonide koaguleeriva toime vahel kolloidlahustele on umbes 1 : 20 : 100.

Koagulatsioon ei toimu ainult elektrolüüdi lisamisel soolile, vaid ka kahe sooli segamisel, mille osakestel on vastupidised laen-

gud, näiteks raud(III)hüdroksiidi positiivse kolloidlahuse kokkuvalamisel arseensulfiidi negatiivse kolloidlahusega. Sel juhul kaotavad vastasnimeliselt laetud kolloidosakesed oma laengu, mille tagajärjel mõlema kolloidi püsivus on häiritud ning järgneb nende samaaegne koagulatsioon. Mõlema kolloidi täielik koagulatsioon toimub ainult komponentide kindlate kvantitatiivsete suhete puhul.

Soolid koaguleeruvad kuumendamisel. Temperatuuri tõusul väheneb ioonide adsorptsioon, mis põhjustab kolloidosakeste laengu vähenemise.

Kolloidlahuse püsivust võib tunduvalt suurendada, lisades temale väikese hulga kõrgmolekulaarset ainet. Seda nähtust, mis on saanud *kolloidse kaitse* nimetuse, võib illustreerida järgmise näitega. Punane kulla sool koaguleerub väga kiiresti väikese hulga elektrolüüdi mõjul. Kui aga kulla soolile enne lisada natuke želatiini lahust, siis kasvab järsult sooli vastupidavus koaguleerivate ioonide mõju suhtes. Et esile kutsuda niisuguse kaitstud sooli koagulatsiooni, peab talle lisama tunduvalt suurema hulga elektrolüüti.

Kõrgmolekulaarse aine kaitsetoime on tingitud tema molekulide võimest adsorbeeruda sooli dispersse faasi osakeste pinnal. Kõrgmolekulaarse aine adsorbeerunud molekulid takistavad kolloidosakeste liitumist. Selletõttu saavutab kogu süsteem püsivuse.

Säilitamise tingimuste, näiteks temperatuuri muutumisel või kontsentratsiooni tõstmisel muutuvad mõned kolloidlahused geelideks ehk tarreteks. Sooli üleminek tardeks seisneb voolavuse kadumises ja pideva massi moodustamises, mis täidab enne kolloidlahuse poolt täidetud ruumala.

Tarre peab eneses kinni tohutut hulka dispersiooni keskkonda, kuid kärgja struktuuri tõttu ilmutab tarre tahke aine omadusi.

Paljud tarded muutuvad mehaanilistel mõjutustel, näiteks segamisel, raputamisel jne. soolideks. Tavaliselt läheb sool peale mehaanilise mõjutamise lõppemist lühema või pikema aja jooksul jälle üle tardeks. Korduvat tarde sooliks ja, vastupidi, sooli tardeks muutumist nimetatakse *tiksotroopiaks*. Järelikult on tiksotroopia pöörduv protsess:

tarre $\rightleftarrows$ sool

Aja jooksul tarded muutuvad, nende struktuur järjest tiheneb ning osa neis sisalduvast vedelikust eraldub. Seda nähtust nimetatakse *sünereesiks*. Tarde kuivamisel tema ruumala peaaegu ei muutu. Tekkiv skelett on väga poorne ja omab suurt pinda. Näiteks ränihappe kuivatatud tarre on poorsuse tõttu hea adsorbent.

Kolloidsüsteemidel on suur praktiline tähtsus. Nendega on tegemist vee puhastamisel, gaasi elektrilisel puhastamisel, pinnase elektrilisel kuivatamisel, kautšuki valmistamisel ja mujal.

Küsimused.

1. Milles seisneb kolloidlahuste koagulatsioon ja millest on ta tingitud?
2. Kumba ainet — K_2SO_4 või KCl — kulub vähem, et esile kutsuda raud(III)-hüdroksiidi kolloidlahuse koagulatsiooni?
3. Mida nimetatakse sünereesiks?

§ 72. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste omadused. Veel hiljuti jaotati kolloidsüsteeme kahte gruppi: lüofoobseteks, mille osakestel ei ole solvatatsiooni mantlit või see on tähtsusetu, ja lüofiilseteks, millede osakesed on tugevasti solvateerunud. Lüofiilsete kolloidide hulka loeti ka kõrgmolekulaarsete ühendite lahuseid. Kuid põhjalikud uurimised näitasid, et kõrgmolekulaarsete ainete lahused on tõelised lahused.

Kõrgmolekulaarseteks ühenditeks ehk polümeerideks nimetatakse aineid, mille molekulid koosnevad tuhandetest ja kümnetest tuhandetest aatomitest.

Kõrgmolekulaarse aine peamiseks tunnuseks on suur molekulmass ja molekulide suured mõõtmed. Näiteks kautšuki molekuli pikkus ulatub kuni 400—800 mμ (nm), ristlõikes 0,3 kuni 0,7 mμ (nm). Niisuguseid hiigelsuuri molekule nimetatakse *makromolekulideks* (§ 138, 139, 147, 154).

Paljud kõrgmolekulaarsed ained lahustuvad hästi tavalistes lahustites. Tekkivatel lahustel on madal osmootne rõhk ja väike difundeerumisvõime, dialüüsil ei tungi nad läbi poolläbilaskva membraani. Järelikult meenutavad polümeeride lahused kolloidlahuseid. See sarnasus on seletatav asjaoluga, et lahustunud polümeeri molekulide mõõtmed on sama suurusjärguga nagu kolloidosakeste mõõtmed: nad ületavad tunduvalt tavaliste molekulide mõõtmeid.

Kuid kolloidlahuste ja polümeeride lahuste vahel on kvalitatiivne erinevus. Polümeeride lahustumine on molekulaarse dispergeerumise protsess, mille tulemusena tekivad tõelised, lahustunud ained üksikute makromolekulidena sisaldavad lahused. Järelikult puudub kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes kolloidsüsteemide peamine tunnus — heterogeensus. Vaatamata polümeeride tohutule molekulmassile on nende lahused homogeensed, ühefaasilised süsteemid; dispersse faasi ja dispersioonikeskkonna vahel ei ole piirpinda.

Polümeeride kontsentreeritud lahustes võivad tekkida nõndanimetatud *assotsiaadid*, mis koosnevad väikesest arvust makromolekulidest. Kuid erinevalt mitsellidest ei ole assotsiaatidel kindlat koostist ja nad pole püsivalt kestvad moodustised; nad tekivad, lagunevad ja tekivad uuesti.

Suure hulga väga kontsentreeritud soolalahuse lisamisel polümeeri lahusele eraldub polümeer lahusest. Seda nähtust nimetatakse *soolutamiseks*. Soola toime on seletatav asjaoluga, et lisa-

tud elektrolüüdi ioonid hüdratiseerudes seovad vee (lahusti) molekulid. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuseid iseloomustab *suur viskoossus*; see on tavaliselt tunduvalt suurem sama kontsentratsiooniga madalmolekulaarsete ainete ja kolloidlahuste viskoossusest.

Polümeeri lahustamisele eelneb tema *pundumine* — nähtus, mis on iseloomulik kõikidele kõrgmolekulaarsetele ühenditele ja mida kunagi ei täheldata madalmolekulaarsete ainete juures. Pundumist seletatakse järgmiselt. Lahusti molekulide liikuvus on tunduvalt suurem kui makromolekulide liikuvus. Sellepärast toimub esialgu peamiselt lahusti molekulide difusioon polümeerisse, millega kaasneb selle ruumala suurenemine ja sideme nõrgenemine makromolekulide vahel. Selle tulemusena eemalduvad makromolekulid põhimassist ja difundeeruvad keskkonda, moodustades tõelise lahuse. Kui makromolekulide vahel on keemilised ristsidemed ja kogu polümeer kujutab enesest ruumilist võrku, siis lakkab protsess pärast kindla pundumisastme saavutamist. Keemiliste sidemete olemasolu ei võimalda makromolekulidel minna lahusesse: toimub piiratud pundumine, mille tagajärjel polümeerid moodustavad elastseid tardeid. Väga suure hulga keemiliste ristsidemetega polümeerid ei lahustu ega pundu.

Tarded tekivad nii tahketest polümeeridest kui ka nende lahustest. Seda nähtust täheldatakse sageli polümeeride lahuste kontsentreerimisel või temperatuuri alandamisel. Neil tingimustel võivad kulgeda makromolekulide liitumise protsessid, mille tagajärjel vedelik muutub tardeks.

Tarrete säilitamisel täheldatakse sünereesi — vedeliku eraldumist tardest, millega kaasneb tahke faasi ruumala tunduv vähenemine.

Järelikult *polümeeride lahused on tõelised lahused.* Kuid halbades lahustites või mittelahustavas keskkonnas võivad polümeerid, nagu madalmolekulaarsed ainedki, moodustada soole. Näiteks laialdast kasutamist leidnud lateksid kujutavad enesest kolloidsüsteeme, milles dispersne faas on kautšuk ja dispersiooni keskkond — vesi.

Küsimused.

1. Kas kõrgmolekulaarsete ühendite lahused on homogeensed või heterogeensed süsteemid?
2. Mis on soolutamine? Millega on see seletatav?
3. Millega on seletatav polümeeride pundumine?
4. Kas polümeer saab moodustada kolloidsüsteemi? Tuua näide.

VIII PEATÜKK

REDOKSREAKTSIOONID

§ 73. Redoksreaktsioonide olemus. Paljud reaktsioonid kulgevad reageerivate ainete koostisesse kuuluvate elementide valentsi muutuseta. Näiteks baariumkloriidi reageerimisel naatriumsulfaadiga säilib kõikide elementide valents:

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

Teist tüüpi reaktsioonidega kaasneb elementide valentsi muutus. Näiteks võib olla tsingi reaktsioon vask(II)sulfaadiga, mille tulemusena muutub niihästi tsingi kui ka vase valents:

$$\overset{0}{Zn} + \overset{2+}{Cu}SO_4 = \overset{2+}{Zn}SO_4 + \overset{0}{Cu}$$

Tsingi aatom loovutas kaks elektroni vask(II)ioonile ja muutus kahe positiivse laenguga iooniks. Vask(II)ioon aga, olles saanud kaks elektroni, muundus elektriliselt neutraalseks aatomiks.

Reaktsioone, milles elektronide ülemineku tulemusena toimub elementide valentsi muutus, nimetatakse oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonideks ehk lühidalt redoksreaktsioonideks.

Lihtainetes on aatomid tervikuna elektriliselt neutraalsed. Selle tõttu peetakse nende valentsi tinglikult võrdseks nulliga. Elektronide loovutamisel muutuvad neutraalsed aatomid positiivselt laetud ioonideks, ilmutades positiivset valentsi, mis on võrdne loovutatud elektronide arvuga.

Elektronide loovutamisprotsessi aatomite poolt nimetatakse oksüdeerumiseks ehk oksüdatsiooniks.

$Al - 3e = Al^{3+}$ (*alumiiniumi oksüdeerumine*)
$Ag - e = Ag^{+}$ (*hõbeda oksüdeerumine*)
$Cu - 2e = Cu^{2+}$ (*vase oksüdeerumine*)

Elektronide liitmisel muutuvad aatomid negatiivseteks ioonideks, ilmub negatiivne valents, mis on võrdne liidetud elektronide arvuga.

Elektronide liitmisprotsessi nimetatakse redutseerumiseks ehk reduktsiooniks.

$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ (*kloori redutseerumine*)

$S + 2e = S^{2-}$ (*väävli redutseerumine*)

Näiteks magneesiumi reageerimisel klooriga lähevad elektronid üle magneesiumilt kloorile:

$$\overset{\overset{2e}{\longrightarrow}}{Mg + Cl_2 = MgCl_2}$$

Kloor oksüdeerib magneesiumi, s. t. on oksüdeerija, ise redutseerudes magneesiumi toimel. Järelikult on magneesium redutseerija.

Redutseerijad on elemendid, mille aatomid loovutavad elektrone, oksüdeerijad aga on elemendid, mille aatomid liidavad elektrone.

Redutseerijateks on tavaliselt metallid. Enamikul nende aatomitest on välises kvantkihis üks, kaks või kolm elektroni, mille nad kergesti ära annavad, muutudes positiivselt laetud ioonideks. Oksüdeerijateks on mittemetallid. Nende aatomitel on välises kvantkihis neli kuni seitse elektroni. Erandiks on boor, mille aatomil on väliskihis ainult kolm elektroni. Mittemetallide aatomitel on omadus juurde võtta elektrone ja muutuda negatiivselt laetud ioonideks.

Vesiniku aatomid võivad liita või loovutada elektrone. Järelikult on vesinikul olenevalt tingimustest redutseerija või oksüdeerija omadused. Mittemetallidel võivad samuti ilmneda nii oksüdeerivad kui ka redutseerivad omadused. Erandiks on fluor ja hapnik, millele on iseloomulikud praktiliselt ainult oksüdeerivad omadused.

Liita või loovutada elektrone võivad mitte ainult neutraalsed aatomid, vaid ka ioonid. Näiteks ioon S^{2-} loovutab teatud tingimustel kaks elektroni ja muundub neutraalseks aatomiks S^0; ioon Fe^{3+} võib liita elektroni ja muunduda iooniks Fe^{2+}:

$S^{2-} - 2e = S^0$ (*oksüdatsioon*)

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ (*reduktsioon*)

Kui redutseerija loovutab elektroni, siis tema valentsi algebraline väärtus suureneb. Oksüdeerija valentsi algebraline väärtus, vastupidi, väheneb elektroni omastamise tõttu.

Näide 1. Hõbenitraadist hõbeda väljatõrjumise reaktsioon pliiga väljendub võrrandiga:

$$\overset{0}{Pb} + 2\overset{+}{Ag}NO_3 = \overset{2+}{Pb}(NO_3)_2 + 2\overset{0}{Ag}$$

Siin on plii redutseerija, sest iga aatom kaotab kaks elektroni ja oksüdeerub kahe positiivse laenguga iooniks Pb^{2+}. Oksüdeerija on hõbenitraat, sest tema koostises on ühe positiivse laenguga ioon Ag^{+}, mis omastab ühe elektroni, redutseerudes neutraalseks hõbeda aatomiks Ag^{0}. Plii valents suureneb; oli null ja on nüüd 2+, hõbeda valents 1+ väheneb nullini.

Näide 2. Reaktsioonis

$$\overset{2+}{Sn}Cl_2 + 2\overset{3+}{Fe}Cl_3 = \overset{4+}{Sn}Cl_4 + 2\overset{2+}{Fe}Cl_2$$

on tina(II)kloriid redutseerija, sest tema koostises olevatest kahe positiivse laenguga Sn^{2+}-ioonidest loovutab igaüks kaks elektroni, muundudes ioonideks Sn^{4+}.

Tina valents 2+ tõuseb ja on nüüd 4+. Järelikult tina(II)kloriid, ilmutades redutseerija omadusi, oksüdeerub tina(IV)kloriidiks.

Raud(III)kloriid ($FeCl_3$) on oksüdeerija, sest tema koostisesse kuuluvad kolme positiivse laenguga Fe^{3+}-ioonid, mis liidavad ühe elektroni ja muunduvad Fe^{2+}-ioonideks; raua valents 3+ alaneb ja on 2+. Raud(III)kloriid, toimides oksüdeerijana, redutseerub ise raud(II)kloriidiks ($FeCl_2$).

Järelikult on redoksreaktsioon ühtne protsess: reduktsiooniga kaasneb oksüdatsioon, samaaegselt oksüdatsiooniga toimub reduktsioon.

Küsimused ja harjutused.

1. Mille poolest erinevad redoksreaktsioonid teistest keemilistest reaktsioonidest?
2. Millised alljärgnevatest reaktsioonidest on redoksreaktsioonid?

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

$Zn + Pb(NO_3)_2 = Pb + Zn(NO_3)_2$

$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$

§ 74. Redoksreaktsioonide võrrandite koostamine. Redoksreaktsioonides lähevad elektronid üle redutseerijalt oksüdeerijale, kusjuures redutseerija poolt loovutatud elektronide üldarv on alati võrdne oksüdeerija poolt liidetud elektronide üldarvuga.

Selle küsimuse vaatlemisel pole oluline, kas elektronid lähevad ühelt aatomilt üle teisele või ainult tõmbuvad ühe poole neist, moodustades polaarse sideme. Sellepärast räägime edaspidi elektronide loovutamisest või liitmisest sõltumata tõelisest sideme liigist.

Redoksreaktsioonide võrrandite koostamise metoodikat vaatleme näiteks reaktsioonil, mis toimub alumiiniumi ja vask(II)kloriidi vahel.

1. Koostame reaktsiooni skeemi:

$$Al + CuCl_2 \rightarrow AlCl_3 + Cu$$

2. Leiame, millised elemendid muudavad oma valentsi. Valentsi väärtuse kirjutame vastavate sümbolite kohale skeemi vasakul ja paremal poolel:

$$\overset{0}{Al} + \overset{2+}{Cu}Cl_2 \rightarrow \overset{3+}{Al}Cl_3 + \overset{0}{Cu}$$

Reaktsiooni skeemilt on näha, et alumiiniumi valents 0 suureneb ja on paremal 3+, aga vase valents 2+ langes nullini. Alumiinium on redutseerija, sest tema aatomid loovutavad elektrone, vask(II)kloriid on oksüdeerija, kuna tema koostises olevad Cu^{2+}-ioonid liidavad elektrone.

3. Koostame elektronilised võrrandid, mis väljendavad oksüdatsiooni ja reduktsiooni:

$Al^0 - 3e = Al^{3+}$ (*oksüdatsioon*)

$Cu^{2+} + 2e = Cu^0$ (*reduktsioon*)

4. Väikseima ühiskordse leidmise reegli järgi määrame redutseerija ja oksüdeerija koefitsiendid, samal ajal ka nende muundumisproduktide koefitsiendid, arvestades, et redutseerija poolt kaotatud elektronide arv peab olema võrdne oksüdeerija poolt liidetud elektronide arvuga:

$$\begin{array}{l|l} 2 & Al^0 - 3e = Al^{3+} \\ 3 & Cu^{2+} + 2e = Cu^0 \end{array}$$

Elektronilistes võrrandites vertikaaljoonest vasakule märgitud arvud 2 ja 3 ongi reaktsiooni võrrandis koefitsientideks redutseerijale, oksüdeerijale ja vastavatele reaktsiooniproduktidele.

Antud reaktsiooni koefitsiendid näitavad, et iga kahe oksüdeeruva alumiiniumi aatomi kohta tuleb võtta kolm Cu^{2+}-iooni; tulemusena moodustub kaks Al^{3+}-iooni ja kolm Cu^0-aatomit.

Leitud koefitsiendid võimaldavad skeemilt üle minna reaktsiooni võrrandile:

$$2Al + 3CuCl_2 = 2AlCl_3 + 3Cu$$

Ioonilisel kujul:

$$2Al^0 + 3Cu^{2+} = 2Al^{3+} + 3Cu^0$$

Peale oksüdeerija ja redutseerija võtavad väga sageli reaktsioonist osa ained, mis on reaktsiooni keskkonnaks — vesi, hape, leelis. Kõigil sellistel juhtudel tuleb peale koefitsientide leidmist

redutseerijale, oksüdeerijale ja nende muundumisproduktidele leida koefitsiendid ka kõigile ülejäänud ainetele, mis võtavad osa antud reaktsioonist.

Näide 1. Koostada naatriumjodiidi ja mangaandioksiidi redoksreaktsiooni võrrand happelises keskkonnas.

1. Reaktsiooni skeem:

$$NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

2. Valentsi muudavad jodiid- ja mangaanioonid:

$$\overset{-}{NaI} + \overset{4+}{MnO_2} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{I_2} + \overset{2+}{MnSO_4} + Na_2SO_4 + H_2O$$

Redutseerija on I^-, oksüdeerija Mn^{4+}.

3. Elektronilised võrrandid:

$$\begin{array}{c|l} 2 & I^- - e = \overset{0}{I} \quad (oksüdatsioon) \\ 1 & Mn^{4+} + 2e = Mn^{2+} \quad (redutsioon) \end{array}$$

4. Leitud koefitsiendid kanname skeemile

$$2NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

5. Koefitsiendi väävelhappele määrame SO_4^{2-} -ioonide arvu järgi skeemi paremal poolel. Kuna reaktsiooni tulemusena moodustub üks molekul $MnSO_4$ ja üks molekul Na_2SO_4, siis H_2SO_4 koefitsient on 2:

$$2NaI + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Vesinikioonide arv skeemi vasakul pool näitab, et koefitsient valemile H_2O on 2. Reaktsiooni võrrand omandab järgmise kuju:

$$2NaI + MnO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$2I^- + \overset{4+}{MnO_2} + 4H^+ = I_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Näide 2. Koostada vase ja lahjendatud lämmastikhappe vahelise redoksreaktsiooni võrrand.

1. Reaktsiooni skeem:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

2. Leiame, et vask ja lämmastik muudavad valentsi:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{5+}{HNO_3} \rightarrow \overset{2+}{Cu(NO_3)_2} + \overset{2+}{NO} + H_2O$$

Redutseerija — vask, oksüdeerija — lämmastikhape, mille koostisse kuuluvad viievalentse lämmastiku aatomid seovad igaüks kolm elektroni.

3. Elektronilised võrrandid:

$\overset{0}{Cu} - 2e = Cu^{2+}$ (*oksüdatsioon*)

$N^{5+} + 3e = N^{2+}$ (*reduktsioon*)

4. Koefitsiendid redutseerijale ja oksüdeerijale on vastavalt 3 ja 2:

$$\begin{array}{l|l} 3 & \overset{0}{Cu} - 2e = Cu^{2+} \\ 2 & N^{5+} + 3e = N^{2+} \end{array}$$

Kanname koefitsiendid skeemile:

$$3Cu + 2HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

5. Lämmastiku aatomite arvu võrdlemisest skeemil nähtub, et vasakul on kaks aatomit lämmastikku, paremal aga kaheksa. Lämmastiku aatomite arvu võrdsustamiseks tuleb lämmastikhappe koefitsiendiks 8:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

H_2O jaoks leiame koefitsiendi vesinikioonide arvu järgi skeemi vasakul poolel ja lõpetame reaktsiooni võrrandi koostamise:

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

Ioonilisel kujul:

$$3\overset{0}{Cu} + 8H^+ + 2NO_3^- = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

Tuleb märkida, et ainult kahes vase oksüdeerimiseks kuluvas lämmastikhappe molekulis muutus lämmastiku valents 5+ kuni 2+; ülejäänud kuues lämmastikhappe molekulis jääb lämmastiku valents muutuseta, kuna nad olid vajalikud ainult happelise keskkonna saavutamiseks.

Näide 3. Koostada kontsentreeritud lämmastikhappe ja raudsulfiidi vahelise reaktsiooni võrrand.

1. Reaktsiooni skeem:

$$FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + S + NO_2 + H_2O$$

2. Reaktsiooni tulemusena raua valents 2+ tõuseb kuni 3+, väävli valents 2− tõuseb nullini, lämmastiku valents 5+ väheneb kuni 4+:

$$\overset{2+}{Fe}\overset{2-}{S} + \overset{5+}{H}\overset{}{N}\overset{}{O_3} \rightarrow \overset{3+}{Fe}(NO_3)_3 + \overset{0}{S} + \overset{4+}{N}O_2 + H_2O$$

Redutseerijaks on raudsulfiid, mille koostises on ioonid Fe^{2+} ja S^{2-}, oksüdeerijaks aga N^{5+} sisaldav lämmastikhape.

3. Elektronilised võrrandid:

$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$

$S^{2-} - 2e = S^0$

$N^{5+} + e = N^{4+}$

4. Võrranditest nähtub, et raudsulfiidi koostisse kuuluv ioon Fe^{2+} ja ioon S^{2-} loovutavad kokku kolm elektroni, lämmastikhappe molekulis lämmastiku aatom N^{5+} aga liidab ainult ühe elektroni. Järelikult on koefitsiendid 1 ja 3:

$$\begin{array}{c|l} 1 & \left\{\begin{array}{l} Fe^{2+} - e = Fe^{3+} \\ S^{2-} - 2e = S^0 \end{array}\right. \\ 3 & N^{5+} + e = N^{4+} \end{array}$$

Leitud koefitsiendid kanname reaktsiooni skeemile:

$$FeS + 3HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + S + 3NO_2 + H_2O$$

5. Kontrollides lämmastiku aatomite arvu skeemi mõlemas osas, näeme, et skeemi paremal poolel on 6 aatomit lämmastikku, vasakul aga ainult 3. Järelikult tuleb skeemi vasakul poolel suurendada valemi HNO_3 ees koefitsienti kuueni:

$$FeS + 6HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + S + 3NO_2 + H_2O$$

Et aga skeemi vasakul poolel esineb kuus vesinikiooni, paigutame paremale poole valemi H_2O ette koefitsiendi 3. Tulemusena saame reaktsiooni võrrandi:

$$FeS + 6HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + S + 3NO_2 + 3H_2O$$

Iooniliselkujul:

$$FeS + 6H^+ + 3NO_3^- = Fe^{3+} + S^0 + 3NO_2 + 3H_2O$$

Harjutused.

1. Määrata, mis on oksüdeerijaks ja mis redutseerijaks reaktsioonides:

$2AgNO_3 + Zn = Zn(NO_3)_2 + 2Ag$

$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$

$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$

2. Koostada võrrandid reaktsioonidele, mis kulgevad järgmiste skeemide kohaselt:

$H_2S + FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 + S + HCl$

$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$

$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + S + H_2O$

§ 75. Elektron-iooniline meetod redoksreaktsioonide iooniliste võrrandite koostamiseks. See meetod on rakendatav ainult elektrolüütide vesilahustes kulgevate redoksreaktsioonide puhul.

Näide 1. Koostada iooniline võrrand kaaliumjodiidi ja raudkloriidi redoksreaktsiooni kohta.

Molekulaarne skeem:

$$\overset{+-}{K}\overset{}{I} + \overset{3+\ -}{Fe}\overset{}{Cl_3} \rightarrow \overset{2+-}{Fe}\overset{}{Cl_2} + \overset{0}{I_2} + \overset{+-}{K}\overset{}{Cl}$$

Skeemilt on näha, et ioonide I^- ja Fe^{3+} valents muutub, ioonidel K^+ ja Cl^- aga mitte. Koostame ioonilise skeemi, milles esinevad ainult valentsi muutvad ioonid:

$$I^- + Fe^{3+} \rightarrow I_2^0 + Fe^{2+}$$

Elektroniliste võrrandite abil leiame koefitsiendid redutseerijale ja oksüdeerijale:

$$\begin{array}{l|l} 1 & 2I^- - 2e = I_2^0 \quad (oksüdatsioon) \\ 2 & Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \quad (reduktsioon) \end{array}$$

Liites elektronilised võrrandid, saame reaktsiooni ioonilise võrrandi:

$$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2^0 + 2Fe^{2+}$$

Redoksreaktsioonid kulgevad sageli hapnikku sisaldavate ioonide või molekulide vahel. Nende reaktsioonide tulemusena muutub hapnikusisaldus oksüdeerijas või redutseerijas. Peale oksüdeerija ja redutseerija võtavad reaktsioonist osa vee molekulid, vesinik- või hüdroksiidioonid.

N ä i d e. Koostada iooniline võrrand raudsulfaadi ja kaaliumpermanganaadi vahelise reaktsiooni kohta happelises keskkonnas.
Molekulaarne skeem:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Iooniline skeem:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$$

Redutseerijaks on Fe^{2+}-ioon, mis loovutab ühe elektroni, oksüdeerudes iooniks Fe^{3+}:

$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$

Ioonilisest skeemilt on näha, et anioon MnO_4^- oksüdeerijana muundub katiooniks Mn^{2+}:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Selle juures vabanev hapnik seotakse happelises keskkonnas vesinikioonidega vee molekulideks:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Skeemis tuleb tingimata võrdsustada laengute arv vasakul ja paremal poolel, nii et laengute algebraline summa muutuks võrrandi mõlemal poolel ühesuguseks.

Ülaltoodud skeemist nähtub, et positiivsete laengute üldarv on vasakul viie võrra suurem kui paremal, sellepärast tuleb skeemi vasakule poolele lisada viis elektroni:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Et võrdsustada redutseerija poolt loovutatavate ja oksüdeerija poolt omastatavate elektronide arvu, tuleb oksüdatsiooniprotsessi võrrandit korrutada viiega:

$$5 \mid Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$

Summeerides oksüdatsiooni- ja reduktsiooniprotsesside elektronilisi võrrandeid, arvestades leitud koefitsienti, saame reaktsiooni ioonilise võrrandi:

$$\begin{array}{l|l} 5 & Fe^{2+} - e = Fe^{3+} \\ 1 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \\ \hline & 5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

Kui redoksreaktsioon kulgeb leeliselises keskkonnas, tuleb skeemis näidata keskkonna loomiseks lisatud leelis.

N ä i d e. Koostada iooniline võrrand naatriumkromiti ($NaCrO_2$) ja broomi redoksreaktsiooni kohta leeliselises keskkonnas.

Molekulaarne skeem:

$$NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$$

Iooniline skeem:

$$CrO_2^- + Br_2^0 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + H_2O$$

Oksüdeerijaks on broom, mille molekulid elektronide liitmisel redutseeruvad ioonideks Br^-.

$$Br_2 + 2e = 2Br^-$$

Iooniline skeem näitab, et anioon CrO_2^-, milles kroom on kolmevalentne, muundub kahe laenguga aniooniks CrO_4^{2-}, kus kroom on kuuevalentne

$$CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$$

Üleminekuks ioonilt CrO_2^- ioonile CrO_4^{2-} on vajalik hapnik, mida leeliselises keskkonnas võetakse hüdroksiidioonidest. Kahest OH^--ioonist eraldub hapniku aatom ja moodustub üks molekul vett. Kuna vaadeldavas reaktsioonis iga CrO_2^--anioon seob kaks aatomit hapnikku, siis tuleb ioon CrO_4^{2-} moodustamiseks võtta $4OH^-$-iooni, millest moodustub lisaks kaks molekuli vett:

$$CrO_2^- + 4OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

Vasakul poolel on viis negatiivset laengut, paremal — kaks. Et võrdsustada laengute arvu võrrandi mõlemal poolel, lahutame skeemi vasakult poolelt kolm elektroni:

$$CrO_2^- + 4OH^- - 3e = CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

Võrdsustame redutseerija poolt loovutatud elektronide arvu oksüdeerija poolt liidetavatega, korrutades selleks oksüdeerumisprotsessi võrrandit kahega, redutseerimisreaktsiooni võrrandit kolmega. Summeerime võrrandid:

$$\begin{array}{l|l} 2 & CrO_2^- + 4OH^- - 3e = CrO_4^{2-} + 2H_2O \\ 3 & Br_2 + 2e = 2Br^- \\ \hline & 2CrO_2^- + 8OH^- + 3Br_2 = 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 4H_2O \end{array}$$

See olekski iooniline võrrand naatriumkromiti oksüdeerimiseks broomiga leelises keskkonnas.

Kui lähteainetele ei lisata hapet ega leelist, arvestatakse redoksreaktsiooni kulgemist neutraalses keskkonnas. Sel juhul kirjutatakse skeemi vasakule poolele peale oksüdeerija ja redutseerija ka vesi.

Näide. Koostada naatriumsulfiti ja kloori vahelise redoksreaktsiooni iooniline võrrand neutraalses keskkonnas.

Molekulaarne skeem:

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

Iooniline skeem:

$$SO_3^{2-} + Cl_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + Cl^-$$

Oksüdeerijaks on kloor, mille molekulid liidavad elektrone ja redutseeruvad ühe negatiivse laenguga ioonideks:

$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

Ioon SO_3^{2-} redutseerijana muundub iooniks SO_4^{2-}:

$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

Neutraalses keskkonnas võetakse puudu tulev hapnik veest, kusjuures vabanevad vesinikioonid:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

Skeemi paremal poolel on laengute algebraline summa võrdne nulliga, vasakul poolel aga esineb kaks negatiivset laengut. Võrdsustame laengute arvu kahe elektroni lahutamisega vasakult.

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

Summeerides reduktsiooni- ja oksüdatsiooniprotsesside elektronilised võrrandid, saame reaktsiooni ioonilise võrrandi:

$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$Cl_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2Cl^- + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Nagu käsitletud näidetest ilmneb, on otstarbekas redoksreaktsioonide iooniliste võrrandite koostamisel juhinduda järgmisest järjekorrast:

1) koostada reaktsiooni molekulaarne skeem;
2) koostada reaktsiooni ioniline skeem;
3) koostada reduktsiooni- ja oksüdatsiooniprotsesside elektronilised võrrandid selliselt, et laengute algebralised summad võrdsusmärgist vasakul ja paremal poolel oleksid ühesugused;
4) leida koefitsiendid oksüdeerijale ja redutseerijale, arvestades, et redutseerija poolt loovutatud elektronide arv oleks võrdne oksüdeerija poolt liidetud elektronide arvuga;
5) elektronilised võrrandid summeerida, olles eelnevalt korrutanud neid leitud koefitsiendiga.

Harjutused.

Koostada ioonilised võrrandid järgmiste redoksreaktsioonide kohta:

$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

$KMnO_4 + K_2S + H_2O \rightarrow MnO_2 + S + KOH$

$KNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + NO + H_2O$

IX PEATÜKK

METALLIDE ÜLDOMADUSED. SULAMID

§ 76. Metallide saamine. Üle 80% kõikidest elementidest on metallid. Mõned neist, näiteks kuld ja plaatina esinevad looduses ehedana, enamik metalle on looduses aga ühenditena. Loodusliku mineraalse tooraine mitmesuguseid liike, mis kõlbavad vabade metallide saamiseks tööstuslikus mastaabis, nimetatakse maakideks. Metallide saamiseks maakidest on mitu meetodit. Tähtsamad neist on järgmised.

1. Metallide oksiidide redutseerimine söe või süsinikoksiidi abil. Raua tootmine oksiididest põhineb näiteks süsinikoksiidiga redutseerimise reaktsioonil:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

2. Metallide oksiidide redutseerimine aktiivsemate metallidega. Seda meetodit nimetatakse *metallotermiaks*. Tänapäeval kasutatakse metallotermiat peamiselt raskesti sulavate metallide saamisel. Näiteks tekib kroom(III)oksiidi ja alumiiniumi segu kuumutamisel kroom:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

Alumiiniumiga redutseerimise protsessi nimetatakse *aluminotermiaks*.

3. Sulfiidmaakide särdamine ja moodustunud metallide oksiidide järgneva redutseerimisega söe või vesiniku abil. Näiteks tsingi saamine:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Molübdeeni saamine:

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

4. Sulatiste elektrolüüs. Aktiivseid metalle — naatriumi, kaltsiumi, magneesiumi, alumiiniumi jt. saadakse nende sulatatud ühendite elektrolüüsil.

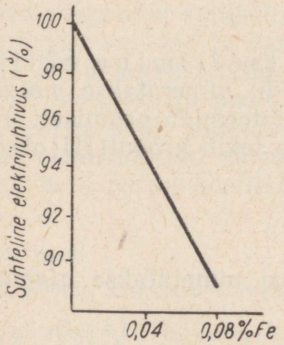
5. Hüdrometallurgia. Metall ekstraheeritakse maagist mingisuguse ühendina happe, leelise või mõne soola lahuse abil. Sel viisil saadud lahusest metall redutseeritakse elektrolüüsi või mõne aktiivsema metalli abil, näiteks:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

Küsimused.

1. Mida nimetatakse maakideks?
2. Kirjeldada metallide saamismeetodeid sulfiidsetest ja oksiidsetest maakidest.
3. Kuidas saadakse aktiivseid metalle vabas olekus?

§ 77. Metallide omadused. Kõik metallid peale elavhõbeda on tavalisel temperatuuril tahked kristallained. Nad on iseloomuliku metallilise läikega, on sepistatavad, s. t. võivad muuta oma kuju löögi mõjul, on valtsitavad õhukesteks lehtedeks ja venitatavad traadiks. Nad juhivad elektrit. Metallide hea elektrijuhtivus on tingitud vabade elektronide olemasolust metalli massis. Kuna elektronid ei ole seotud mingi kindla iooniga, siis isegi väike potentsiaalide vahe põhjustab elektronide liikumist (migratsiooni) metallis, s. t. elektrivoolu teket.

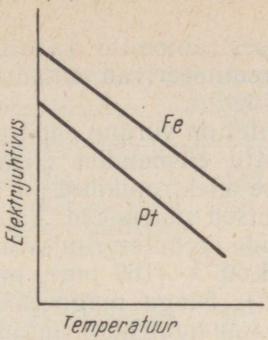


Joon. 48. Raualisandi mõju vase elektrijuhtivusele.

Lisandid metallis vähendavad elektronide liikumisvabadust. Selletõttu on metalli elektrijuhtivus seda suurem, mida puhtam ta on, s. t. mida vähem lisandeid temas esineb (joon. 48).

Temperatuuri tõusuga metallide elektrijuhtivus väheneb (joon. 49). Seletus on järgmine: kuumutamisel ioonide võnkuv liikumine intensiivistub ja elektronide migratsioon nende vahel osutub raskendatuks.

Vabade elektronide liikuvus põhjustab samuti metallide kõrget soojusjuhtivust. Alalises liikumises olevad elektronid astuvad pidevalt energeetilisse vahetusse ioonidega. Ilmselt ioonide võnkumine,



Joon. 49. Raua ja plaatina elektrijuhtivuse sõltuvus temperatuurist.

mis intensiivistub tänu kuumutamisele, kandub otsekohe naaberioonidele ja metalli soojuslik olek ühtlustub väga kiiresti. Teiste sõnadega — kogu metalli mass omandab ühesuguse temperatuuri.

Parimateks soojus- ja elektrijuhtideks on hõbe, vask, kuld ja alumiinium.

Mõnedel metallidel ilmneb absoluutsele nullile lähedastel temperatuuridel omadus, mida nimetatakse *ülijuhtivuseks*. Selle olemuseks on elektrilise takistuse kadumine metallidel, s. t. elektrijuhtivuse muutumine praktiliselt lõpmatuks. Ülijuhtivus tekib temperatuuri langemisel mitte järk-järgult, vaid hüppena teatud kriitilisel temperatuuril.

Soojus- ja elektrijuhtivus on iseloomulikud metallidele ainult tahkes ja vedelas olekus. Metallide aurud koosnevad üksikutest aatomitest või väikestest aatomite rühmitustest ja käituvad analoogiliselt gaasidega — nad on isolaatorid.

Olenevalt metalli tihedusest jaotatakse neid tinglikult kahte rühma: *kerged metallid, mille tihedus on alla viie ja rasked — tihedusega üle viie.* Kõige kergemaks metalliks on liitium tihedusega 0,53 g/cm^3 (0,53 Mg/m^3), raskeimaks on osmium tihedusega 22,48 g/cm^3 (22,48 Mg/m^3). Paljud kergetest metallidest sulavad kergesti, näiteks tseesium (sulamispunkt 28 °C). Enamik raskeid metalle on raskesti sulavad. Kõige raskemini sulavaks metalliks on volfram (sulamispunkt 3410 °C).

Metallid erinevad üksteisest kõvaduse poolest. Nii on volfram väga kõva, naatrium ja kaalium aga sedavõrd pehmed, et neid saab noaga lõigata.

Tööstuses on levinud metallide tinglik jaotus *mustadeks* ja *värvilisteks*. Mustade metallide hulka kuuluvad raud ja tema sulamid (malm, teras). Kõik ülejäänud metallid kuuluvad värviliste hulka.

Metallide keemilised omadused. Keemilises suhtes iseloomustab metalle valentselektronide loovutamise ja positiivselt laetud ioonideks muundumise võime. Järelikult on metallid redutseerijad.

Elementide perioodilisuse süsteemi pea-alarühmades metallide

redutseerivad omadused tugevnevad seoses aatomite raadiuste kasvuga ülalt alla. Näiteks tugevnevad redutseerivad omadused II rühma pea-alarühmas berülliumist baariumini.

Ühe ja sama perioodi elementide aatomitel on võrdne elektronikihtide arv. Kuid tuumalaengu kasvu tõttu elemendist elemendini — vasakult paremale — tõmmatakse elektronikihid järjest tugevamini tuuma suunas ja aatomite raadiused vähenevad. Aatomi raadiuse vähenemisega nõrgeneb metallide redutseerimisvõime. Näiteks magneesiumi aatomi raadius on 1,60 Å (160 pm), naatriumi aatomi raadius — 1,92 Å (192 pm). Seega magneesiumi aatomid on vähem aktiivsed redutseerijad kui naatriumi aatomid.

Metallide tähtsaks keemiliseks omaduseks on nende reageerimisvõime hapniku, vee ja soolade vesilahustega, aluste ja hapetega. Mõned metallid, näiteks leelismetallid, redutseerivad energiliselt isegi vee molekule:

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

$$2Na^0 - 2e = 2Na^+ \quad (oksüdatsioon)$$

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \quad (reduktsioon)$$

Analoogiliselt kulgevad reaktsioonid leelismuldmetallidega:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Paljud metallid, mis on võimelised reageerima veega, praktiliselt ei tõrju temast välja vesinikku. See on tingitud vees halvasti lahustuva hüdroksiidikihi moodustumisest metallide pinnal. Nii tekivad neile vastupidavad kaitsekiled, näiteks:

$$Mg + 2H_2O = 2Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

Peaaegu kõik metallid oksüdeeruvad hapete toimel, moodustades sooli. Tähtsamate hapete lihtsoolade nimetused on toodud tabelis 11.

Happevesinikku sisaldavate (nn. vesiniksoolade) soolade ja oksiid- või hüdroksiidsoolade nimetused tuletatakse lihtsoolade nimetustest järgmiselt. Vesiniksoola nimetuse koostamisel paigutatakse vastava lihtsoola nimetuses aniooni nimetuse ette sõna «vesinik», näiteks $NaHSO_4$ — naatriumvesiniksulfaat; oksiid- ja hüdroksiidsoola puhul lisatakse lihtsoola nimetusele katiooni ja aniooni nimetuste vahele kas sõna «oksiid» või «hüdroksiid» olenevalt soola tüübist, näiteks $Co(OH)NO_3$ — koobalthüdroksiidnitraat, SbOCl puhul — antimonoksiidkloriid.[1]

Metalli happega reageerimise iseloom oleneb niihästi metalli aktiivsusest kui ka happe omadustest ja kontsentratsioonist.

[1] Üksikasjalisemalt käsitletakse soolade nimetuste koostamise põhimõtteid lisas 3.

Tabel 11

Happe nimetus	Happe valem	Soola üldnimetus	Soolade nimetuste näited
Boorhape	H_3BO_3	Boraadid	Naatriumboraat
Vesinikbromiidhape (broomvesinikhape)	HBr	Bromiidid	Kaaliumbromiid
Dikroomhape	$H_2Cr_2O_7$	Dikromaadid	Kaaliumdikromaat
Etaanhape (äädikhape)	$HC_2H_3O_2$	Etanaadid (atsetaadid)	Naatriumetanaat (naatriumatsetaat)
Vesinikfluoriidhape (fluorvesinikhape)	HF	Fluoriidid	Kaltsiumfluoriid
Fosforhape	H_3PO_4	Fosfaadid	Kaltsiumfosfaat
Hüpokloorishape	HClO	Hüpokloritid	Naatriumhüpoklorit
Vesinikjodiidhape (joodvesinikhape)	HI	Jodiidid	Kaaliumjodiid
Kloorhape	$HClO_3$	Kloraadid	Kaaliumkloraat
Kroomhape	H_2CrO_4	Kromaadid	Kaaliumkromaat
Lämmastikhape	HNO_3	Nitraadid	Kaaliumnitraat
Lämmastikushape	HNO_2	Nitritid	Kaaliumnitrit
Perkloorhape	$HClO_4$	Perkloraadid	Kaaliumperkloraat
Permangaanhape	$HMnO_4$	Permanganaadid	Kaaliumpermanganaat
Räni hape	H_2SiO_3	Silikaadid	Kaaliumsilikaat
Vesinikkloriidhape (soolhape)	HCl	Kloriidid	Naatriumkloriid
Süsihape	H_2CO_3	Karbonaadid	Naatriumkarbonaat
Tiovääveihape	$H_2S_2O_3$	Tiosulfaadid	Naatriumtiosulfaat
Vesiniktsüaniidhape (tsüaanvesinikhape)	HCN	Tsüaniidid	Kaaliumtsüaniid
Väävelhape	H_2SO_4	Sulfaadid	Vask(II)sulfaat
Vesiniksulfiidhape (väävelvesinikhape)	H_2S	Sulfiidid	Ammooniumsulfiid
Väävlishape	H_2SO_3	Sulfitid	Naatriumsulfit

Hapnikuta happe toimel metallisse esinevad oksüdeerijatena vesinikioonid:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn^0 - 2e = Zn^{2+} \quad (oksüdatsioon)$$

$$2H^+ + 2e = H_2^0 \quad (reduktsioon)$$

Kui aga metall reageerib hapnikku sisaldava happega (oksohappega), siis etendab oksüdeerija osa kas vesinikioon või happejäägi anioon. Näiteks lämmastikhappe reageerimisel metallidega on oksüdeerijaks ioon NO_3^-.

Mõned metallid, nagu tsink ja alumiinium, reageerivad leelistega. Tekivad vastavate väga nõrkade hapete soolad ja eraldub vesinik. Vesiniku teke on metalliaatomite veega reageerimise tulemus, näiteks:

$$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$

Leelise puudumisel moodustuv tsinkhüdroksiid katab raskesti lahustuva ühendina metalli pinna ja protsess lakkab. Leelise ülesanne on lahustada hüdroksiid, mis takistab metalli veega kokku puutumast: [1]

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Moodustuv ühend Na_2ZnO_2 on väga nõrga tsinkhappe sool — naatriumtsinkaat.

Enamik metalle moodustavad ühendeid hapnikuga — oksiide. Kaalium, kaltsium, magneesium ja teised metallid moodustavad aluselise iseloomuga oksiide. Berülliumi, tsingi, alumiiniumi, tina, plii ja mõnede teiste metallide oksiidid on amfoteersed. Niisuguste oksiidide reageerimisel nii hapete kui ka leelistega tekivad soolad, näiteks:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

Muutliku valentsiga metallid moodustavad olenevalt metalli oksüdatsiooniastmest erineva iseloomuga oksiide: madalama oksüdatsiooniastmega oksiidid on aluseliste, keskmise — amfoteersete ja kõrgema — happeliste omadustega. Näiteks on kroom(II)oksiid (CrO) aluseline oksiid, kroom(III)oksiid (Cr_2O_3) amfoteerne; kroom(VI)oksiid ehk kroomtrioksiid (CrO_3) on happeline oksiid.

Leelismetallide ja leelismuldmetallide oksiidid ühinevad vahetult veega, moodustades hüdroksiide, mis kujutavad enesest vees lahustuvaid aluseid — leelisi. Teiste metallide oksiidid, millel on aluseline või amfoteerne iseloom, ei ühine vahetult veega.

Kõrvuti metallide hüdroksiididega, mis on ainult aluseliste või ainult happeliste omadustega, eksisteerivad amfoteersed hüdroksiidid, millel on niihästi aluste kui ka hapete omadused. Amfoteersed hüdroksiidid ehk amfolüüdid lahustuvad vees väga vähe. Kahesuunalise dissotsiatsiooni tõttu lahustuvad amfolüüdid niihästi hapetes kui ka leelistes. Mõlemal juhul tekivad soolad. Näiteks tsinkhüdroksiidi lahustumisel soolhappes tekib tsinkkloriid:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

Kui aga tsinkhüdroksiid reageerib naatriumhüdroksiidiga, moodustub naatriumtsinkaat [2]:

---

[1] Vt. märkust lk. 127. *Toim.*

[2] Naatriumtsinkaadi tekkimine toimub järgmise võrrandi kohaselt:

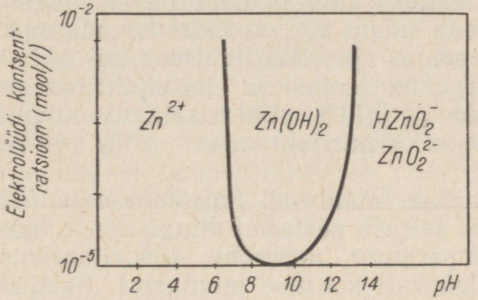
$Zn(OH)_2 + NaOH = Na[Zn(OH)_3]$ *Toim.*

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Diagramm joonisel 50 näitab, millise pH puhul võivad lahuses eksisteerida katioonid Zn^{2+}, millise puhul aga anioonid ZnO_2^{2-}.



Joon. 50. Tsingi amfoteersus.

Küsimused ja harjutused.

1. Millised ioonid on oksüdeerijaks a) hapnikuta happe toime puhul metallisse, b) hapnikku sisaldava happe puhul?
2. Milliste reaktsioonidega võib tõestada, et antud hüdroksiid on amfoteerne?
3. Kirjutada molekulaarsed ja ioonilised võrrandid tina(II)hüdroksiidi $[Sn(OH)_2]$ reageerimise kohta a) soolhappega, b) naatriumhüdroksiidiga.

§ 78. Sulamid. Paljud metallid on võimelised sulatatud olekus üksteisega segunema. Sulatatud metallide segu tahkumisel moodustub sulam.

Sulatatud metallide segamisel toimub sageli nende vastastikune lahustumine, sulam on aga lähtemetallide kristallide segu, näiteks vismuti ja kaadmiumi puhul. Mõningad metallid, nagu magneesium ja plii, on võimelised segamisel teineteisega reageerima, moodustades niinimetatud *intermetallilise ühendi*. Sel juhul koosnevad sulamid magneesiumi ja moodustunud keemilise ühendi kristallidest või siis plii ja sama keemilise ühendi kristallidest. Metallide teatud vahekorra puhul võib sulam koosneda ainult keemilise ühendi kristallidest.

Kui vedela sulami koostises on lähedaste keemiliste omaduste ja kristallstruktuuriga metallid, siis tahkumisel ei kristalliseeru metallid eraldi, vaid moodustavad *segakristalle* ehk *tahkeid lahuseid*. Segakristallid sisaldavad samaaegselt mõlema metalli aatomeid, millest tingituna sulami koostis ja struktuur on täiesti homogeensed.

Peale metallidest koosnevate sulamite on olemas veel metallist ja mittemetallist koosnevaid sulameid, näiteks *malm* ja *teras* — raua sulamid süsinikuga.

Sulamite omadused erinevad tunduvalt nende koostisse kuuluvate metallide omadustest. Sulami sulamistemperatuur on sageli madalam kui antud sulamit moodustavate metallide sulamistemperatuurid. Näiteks 36% pliist (st. 327 °C) ja 64% tinast (st. 232 °C) moodustunud sulam sulab temperatuuril 181 °C.

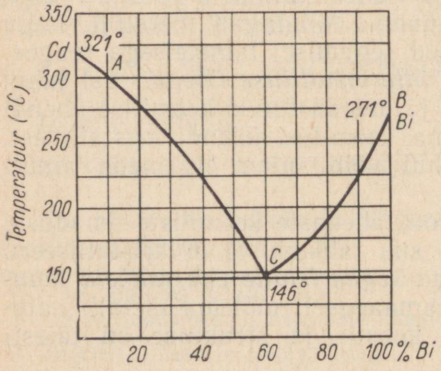
Sulami kõvadus on reeglina suurem kui tema koostisse kuuluva pehmema metalli oma. Näiteks kuld ja hõbe on suhteliselt pehmed metallid, kulla ja hõbeda sulam aga on suure kõvadusega.

Sulamil on alati väiksem soojus- ja elektrijuhtivus kui antud sulami koostisse kuuluval kõrgeima soojus- ja elektrijuhtivusega metallil. Näiteks 99,87% vaske ja 0,13% pliid sisaldava sulami elektrijuhtivus on puhta vase elektrijuhtivusest 27% võrra madalam.

Sulamite uurimisel kasutatakse laialdaselt *füüsikalis-keemilist analüüsi*. Selle meetodi olemus seisneb süsteemi mingisuguse füüsikalise omaduse (sulamistemperatuur, aururõhk, elektrijuhtivus jne.) muutumise uurimises olenevalt koostise muutusest. Saadud tulemuste alusel koostatakse *koostise-omaduse* diagramm. Abstsissteljele paigutatakse süsteemi komponentide protsendiline sisaldus, ordinaatteljele aga uuritav omadus, väljendatuna vastavate arvuliste väärtustega.

Laialdaselt kasutatakse ka nn. *termilist analüüsi*. Sel juhul väljendab diagramm sulami sulamistemperatuuri sõltuvust komponentide protsendilisest sisaldusest ja seda nimetatakse *olekudiagrammiks*.

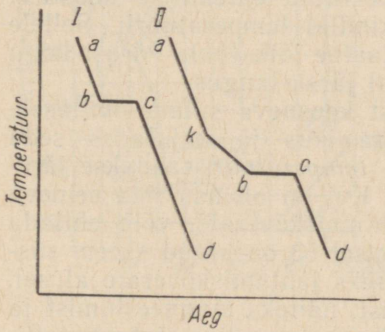
Vaatleme mõningaid näiteid. Joonisel 51 on kujutatud metallilisest kaadmiumist ja vismutist koosneva sulami olekudiagramm. Viimased ei moodusta teineteisega ei tahket lahust ega keemilist ühendit. Punkt A vastab puhta kaadmiumi, punkt B aga puhta



Joon. 51. Süsteemi Cd—Bi olekudiagramm.

vismuti sulamistemperatuurile. Kui kaadmiumile järk-järgult lisada vismutit, siis moodustunud sulami sulamistemperatuur alaneb kuni punktini C. Edasisel vismuti sisalduse suurendamisel süsteemis kasvab sulamistemperatuur kuni punktini B. Vismutile kaadmiumi lisamisel langeb sulami sulamistemperatuur samuti kuni punktini C, pärast seda kasvab punktini A. Seega kõverad AC ja BC lõikuvad punktis C. Viimane vastab kõige kergemini sulavale sulamile, mida antud metallid üldse võivad moodustada. Seda punkti sulamisdiagrammil nimetatakse *eutektiliseks punktiks*, sulamit aga, mille koostis vastab sellele punktile — *eutektiliseks sulamiks* (*eutektikumiks*).

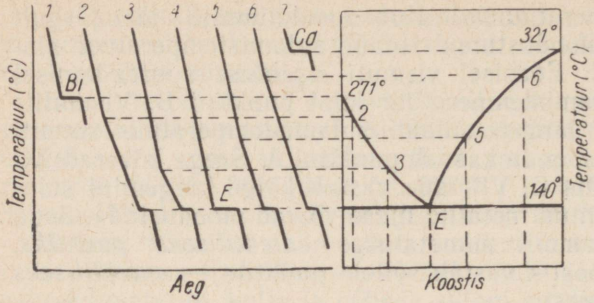
Kui jahutada eutektilisest erineva koostisega vedelat sulamit, siis hakkab kristallidena eralduma see metall, mille sisaldus ületab tema sisalduse eutektikumis. Kui vedela faasi koostis muutub eutektiliseks (40% kaadmiumi ja 60% vismutit), siis toimub tahkumine konstantsel temperatuuril ja moodustub eutektikum — mõlema komponendi kaadmiumi ja vismuti kõige peenemate kristallide segu.



Joon. 52. Jahtumiskõverad.

Olekudiagrammide koostamisel on aluseks eksperimentaalselt saadud jahtumiskõverad. Jahtumiskõver on antud süsteemi jahtumisel temperatuuri ja aja vahelise seose graafiline kujutis. Joonisel 52 iseloomustab kõver *I* protsessi, mille puhul sulatatud puhas metall pideval jahutamisel tahkub, olles saavutanud teatud temperatuuri. Kõver näitab, et temperatuur langeb ühtlaselt kindla kiirusega, kuni metall on sulas olekus (lõik *ab* joon. 52). Tahke faasi moodustumise algusega kaasneb kõveral terava murdepunkti ilmnemine. Vaatamata ümbritseva keskkonna temperatuuri edasisele langemisele jääb sulami temperatuur püsivaks kuni kogu sulami kristalliseerumiseni (kõveral lõik *bc*). Pärast seda jätkub pidev jahtumine (*cd*). Järelikult toimub metalli üleminek sulanud olekust tahkesse teatud kindlal temperatuuril. Tähendab, tahkumisega kaasneb kristallisatsioonisoojuse eraldumine.

Kahest metallist koosneva sulami jahtumiskõver on teistsuguse kujuga (joon. 52, kõver *II*). Jahtumise algul langeb temperatuur

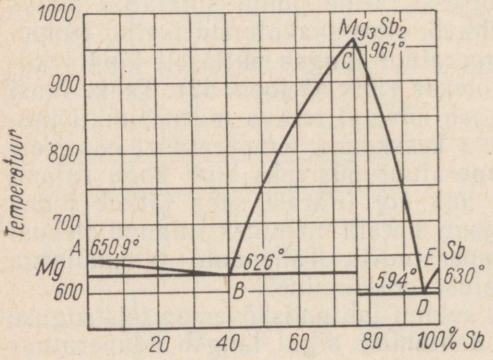


Joon. 53. Olekudiagrammi koostamine jahtumiskõverate järgi.

nagu ühe metalli puhul. Edasisel jahtumisel saavutatakse temperatuur, mil sulam muutub üleküllastunuks ühe metalli suhtes ja algab selle metalli kristallide eraldumine. Eralduv soojus aeglustab veidi süsteemi jahtumist, selletõttu esineb kõveral *II* murdepunkt (*k*). Edasi kulgeb kõver väiksema kallakuga, kuna ühe metalli kristallide eraldumist mööda sulam rikastub teise metalliga. Lõpuks saabub selline moment, mil sulam muutub mõlema metalli suhtes küllastunuks, s. t. saavutab eutektilise koostise. Eutektikumi moodustumine toimub kindlal temperatuuril. Sellele protsessile vastab kõveral *II* horisontaalne lõik (*bc*). Pärast kogu sulami kristalliseerumist tuleb kõveral järsk langus.

Allutades mingist kahest metallist koosneva sulami ühtlasele jahtumisele kindlas temperatuurivahemikus ja kujutades seda protsessi ristkoordinaadistikus *aeg* — *temperatuur*, saadakse järeliikult antud sulami jahtumiskõverad. Kui on olemas rida erineva protsendilise koostisega sulamite jahtumiskõveraid, võib ehitada antud süsteemi olekudiagrammi. Joonisel 53 on antud skeem süsteemi Cd—Bi olekudiagrammi saamiseks jahtumiskõverate alusel.

Kui sulam koosneb kahest metallist, näiteks magneesiumist ja antimonist, mis moodustavad teineteisega keemilise (intermetallilise) ühendi Mg_3Sb_2, siis on olekudiagramm joonisel 54 näidatud kujuga.

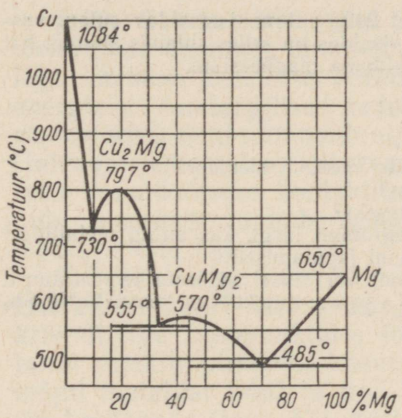


Joon. 54. Süsteemi Mg—Sb olekudiagramm.

Kõvera ABCDE maksimum C vastab keemilise ühendi Mg_3Sb_2 sulamistemperatuurile. Diagrammil on kaks eutektilist punkti B ja D. Punkt B vastab sulamile, mille tahkumisel moodustuvad samaaegselt magneesiumi ja Mg_3Sb_2 kristallid. Koostiselt punktile D vastava sulami tahkumisel moodustuvad samaaegselt Mg_3Sb_2 ja antimoni kristallid.

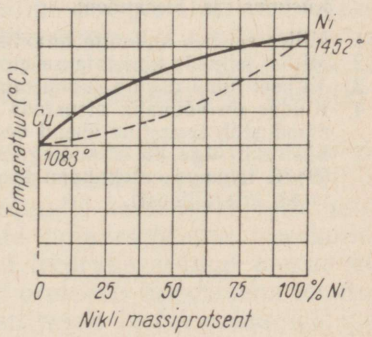
Seega vastavad punktid kõveral ABC magneesiumi ja Mg_3Sb_2 sisaldava sulami sulamistemperatuuridele, punktid kõveral CDE aga Mg_3Sb_2 ja antimoni sisaldavate sulamite sulamistemperatuuridele.

Omades ainult üht maksimumi, näitab kõver ABCDE, et magneesiumist ja antimonist koosnev sulam sisaldab ainult ühe keemilise ühendi.



Joon. 55. Süsteemi Cu—Mg olekudiagramm.

Joon. 56. Süsteemi Cu—Ni olekudiagramm.



Joonisel 55 on kujutatud süsteemi Cu—Mg olekudiagramm. Kaks maksimumi kõveral näitavad, et antud süsteemis moodustub kaks intermetallilist ühendit. Diagrammil on kolm eutektilist punkti: üks Cu—Cu_2Mg (730 °C), teine Cu_2Mg—$CuMg_2$ (555 °C) ja kolmas $CuMg_2$—Mg (485 °C) jaoks.

Hoopis erineva kujuga on olekudiagramm kahele metallile, mis moodustavad tahke lahuse, näiteks süsteemi Cu—Ni olekudiagramm. Joonisel 56 kujutab ülemine kõver tahkumise alguse temperatuure, alumine aga tahkumise lõppu. Ülemisest kõverast kõrgemal olevad punktid vastavad vedela sulami oleku tingimustele, punktid madalamal teisest kõverast aga tahkele lahusele. Kahe kõvera vaheline piirkond vastab vedela sulami ja tahke lahuse samaaegse eksisteerimise tingimustele.

Olekudiagrammide abil on võimalik lahendada küsimusi sulamite koostise ja struktuuri kohta.

Näide 1. Olekudiagrammi alusel (vt. joon. 51) määrata eutektika kogus 3 kg sulamis, mis sisaldab 30% Cd ja 70% Bi.

Lahendus. Olekudiagramm näitab, et eutektiline sulam sisaldab 40% Cd ja 60% Bi. Kuna kaadmiumi protsendiline sisaldus antud sulamis on väiksem kui eutektilises, siis on selge, et kogu kaadmium kuulub eutektikumi koostisse. Sellepärast arvutame algul, mitu grammi kaadmiumi sisaldub 3 kg sulamis:

$$3000 \cdot 0{,}3 = 900 \text{ g}$$

Siit leiame eutektikumi kolmes kilogrammis sulamis:

$$\frac{900 \cdot 100}{40} = 2250 \text{ g}$$

Näide 2. Kasutades Mg—Sb süsteemi olekudiagrammi (vt. joon. 54), määrata, milline komponent hakkab esimesena eralduma vedelast sulamist, milles on 20% antimoni.

Lahendus. Olekudiagrammist nähtub, et 20% antimoni sisaldav sulam vastab Mg—Mg_3Sb_2 piirkonnale. Magneesiumi sisaldus on selles sulamis suurem kui eutektilises; tähendab esimesena hakkab eralduma magneesium.

Küsimusi ja ülesandeid.

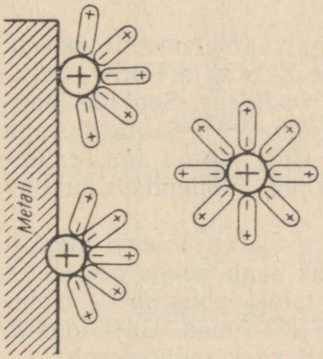
1. Milles seisneb sulamite termilise analüüsi meetodi olemus?
2. Millist sulamit nimetatakse eutektiliseks?
3. Millisel juhul osutub sulam tahkeks lahuseks?
4. Kuidas on võimalik otsustada olekudiagrammi järgi, kas antud metallidest moodustub keemiline ühend vedela sulami jahutamisel?
5. Süsteemi Mg—Sb olekudiagrammi (joon. 54) alusel määrata temperatuuril 594 °C tahkuva eutektikumi koostis. (Vastus: eutektikum koosneb Mg_3Sb_2 ja Sb kristallidest).

X PEATÜKK

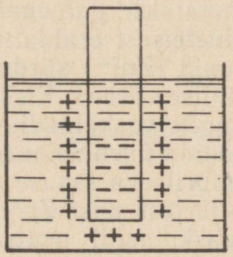
ELEKTROKEEMIA ALUSED. METALLIDE KORROSIOON JA KAITSMINE KORROSIOONI EEST

§ 79. Galvaanielemendid. Redoksreaktsioonide puhul toimub elektronide üleminek ühtedelt aatomitelt või ioonidelt teistele. Sellega kaasneb keemilise reaktsiooni energia muundumine soojusenergiaks. Analoogilised redoksprotsessid toimuvad ka *galvaanielementides*. Seal muundub aga keemiline energia elektrienergiaks. Galvaanielementides kulgevad oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonid otsese kontaktita reageerivate ainete vahel, elektronide üleminek toimub oksüdeerijat ja redutseerijat ühendava metalljuhtme kaudu.

Galvaanielementide töö mehhanism on tihedalt seotud metallide kristallstruktuuri iseärasustega. Nagu teada, asuvad metallide kristallivõre sõlmpunktides ioonid. Metalli asetamisel vette rebitakse metalli pindkihis olevad ioonid polaarsete vee molekulide mõjul metallist lahti ja nad lähevad hüdratiseerunud olekus üle vee keskkonda (joon. 57). Kirjeldatud protsessi tulemusena muutub lahus metalli vahetus läheduses positiivselt laetuks. Ioonide üleminek vette põhjustab vabade elektronide liia esinemise tõttu metallil negatiivse laengu (joon. 58).



Joon. 57. Metalli pinnakihis asuvate ioonide ja vee vahelise koosmõju skeem.



Joon. 58. Tsinkplaadil tekkiva laengu skeem.

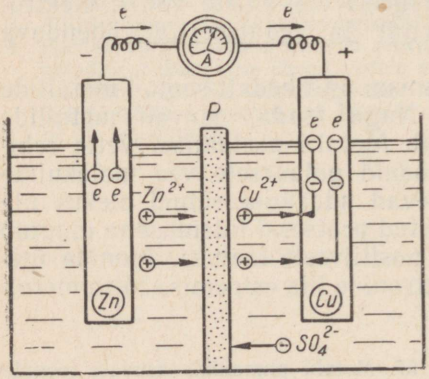
Metalli negatiivse laengu tõttu tõmmatakse vette läinud ioonid tagasi metalli külge. Selle tulemusena saabub kiiresti tasakaal, mille juures ioonide arv, mis ühes ajaühikus läheb metallilt lahusesse, saab võrdseks ioonide arvuga, mis siirduvad tagasi metallile.

$$\underset{\text{lahuses}}{\textit{Metall} + \textit{vesi}} \rightleftarrows \underset{}{\textit{metalli hüdratiseerunud ioonid}} + \underset{\text{metallis}}{\textit{elektronid}}$$

Metalli ja teda ümbritseva keskkonna vahel tekib teatav potentsiaalide vahe, mida nimetatakse *metalli elektroodipotentsiaaliks.* Tasakaaluolekule vastavat elektroodipotentsiaali, mille puhul metallist lahkub ajaühiku vältel niisama palju ioone, kui palju neid temasse tagasi tuleb, nimetatakse *tasakaalupotentsiaaliks.*

Erinevate metallide elektroodipotentsiaalidel on erinev arvuline väärtus. Mida aktiivsem on metall, seda rohkem ioone läheb vee keskkonda ning järelikult seda suurem on metallplaadil tekkiv negatiivne laeng. Kuid kõikidel juhtudel on tasakaalu puhul metalli ioonide kontsentratsioon lahuses väga väike.

Tasakaalu nihutamine paremale on võimalik, kui metallist elektrone ära juhtida. Sellised tingimused esinevad galvaanielementides.



Joon. 59. Vask-tsink galvaanielemendi töö skeem.

Joonisel 59 on toodud vask—tsink galvaanielemendi skeem. Tsinki ja vaske, mis on asetatud vastavalt $ZnSO_4$ ja $CuSO_4$ lahusesse, nimetatakse *galvaanielemendi elektroodideks.* Soolade lahused on teineteisest eraldatud poorse vaheseina *P* abil. Aktiivsema metalli ioonid (Zn^{2+}) siirduvad lahusesse, Cu^{2+}-ioonid aga eralduvad metallilise vasena. Elektronid liiguvad plaate ühendava juhtme kaudu tsingilt vaskplaadile.

Elektronide ülemineku tõttu rikutakse tasakaal mõlema metalli ja neid ümbritseva lahuse piirpinnal. Tsink saab võimaluse saata lahusesse järjest uusi Zn^{2+}-ioone. Seega tsink lahustub — oksüdeerub. Vaskplaadil neutraliseeruvad järjest uued Cu^{2+}-ioonid, mis eralduvad metallilise vasena. Järelikult vask redutseerub.

Elektroodi, millel toimub oksüdeerumine, nimetatakse *anoodiks*, elektroodi, millel toimub redutseerumine, aga *katoodiks*. Vaadeldavas elemendis on anoodiks tsink, katoodiks vask. Elektroodidel toimuvad järgmised protsessid:

$$Zn - 2e = Zn^{2+} \quad (oksüdeerumine)$$
$$Cu^{2+} + 2e = Cu \quad (redutseerumine)$$

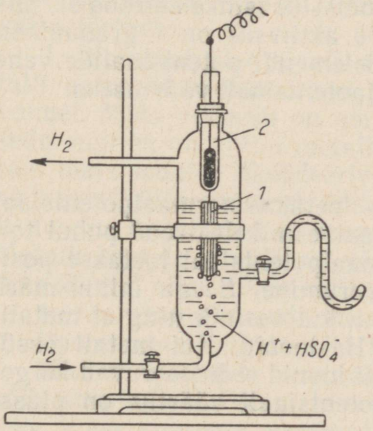
Elemendis toimuvat reaktsiooni väljendab summaarne võrrand:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Kuna Zn^{2+}-ioonid pidevalt siirduvad lahusesse, Cu^{2+}-ioonid aga eralduvad lahusest, siis lahuste elektroneutraalsus mõlema elektroodi juures rikutakse. Cu^{2+}-ioonide eraldumise tõttu vaskplaadil moodustub nõu parempoolses osas SO_4^{2-}-ioonide liig võrreldes Cu^{2+}-ioonide arvuga. Selle tulemusena SO_4^{2-}-ioonid liiguvad läbi poolläbilaskva membraani *P* (vt. joon. 59) paremalt vasakule ning elektriline ahel sulgub.

Elektrivoolu tekke, s. t. elektronide ülemineku põhjuseks välisahelas tsinkelektroodilt vaskelektroodile on tsingil ja vasel tekkiv *potentsiaalide vahe*. Mida suurem on potentsiaalide vahe, ehk teiste sõnadega, mida suurem on elektroodideks võetud metallide aktiivsuse erinevus, seda energilisemalt kulgeb redoksprotsess galvaanielementides.

Metallide keemilise aktiivsuse võrdlemiseks kasutatakse *normaalvesinikelektroodi* (joon. 60). See kujutab endast koheva, hästi pihustatud plaatinakihiga kaetud plaatinast plaadikest, mis on asetatud 2-normaalse väävelhappe lahusesse. $2N\ H_2SO_4$ lahuses on vesinikioonide aktiivsus võrdne 1 grammiooniga 1000 g vees. Normaalrõhul ning temperatuuril 25 °C juhitakse sellest lahusest



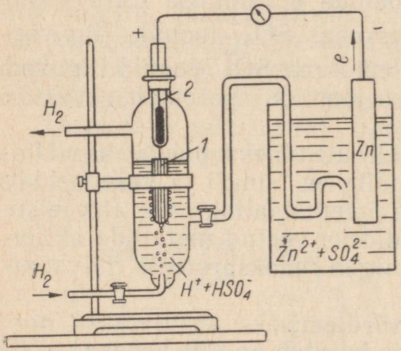
Joon. 60. Normaalvesinikelektrood: *1* — plaatinaelektrood, *2* — klaastoru.

läbi gaasilist puhast vesinikku. Suur hulk vesinikku neeldub plaatinas. Elektroodil kulgeb järgmine protsess:

$$H_2 - 2e \rightleftarrows 2H^+$$

Vesinikioonid lähevad vesinikelektroodilt üle lahusesse. Vesinikelektroodi ja väävelhappe lahuse kokkupuutumisel tekib teatav potentsiaalide vahe, mis tinglikult loetakse nulliks.

Metalli keemilise aktiivsuse kvantitatiivseks iseloomustamiseks koostatakse galvaanielement normaalvesinikelektroodist ja uuritavast metallist. Uuritav metall on asetatud tema soola lahusesse, milles sisaldub 1 grammioon metalli 1000 g vees (joon. 61).



Joon. 61. Seadis metalli elektroodipotentsiaali määramiseks.

Potentsiaalide vahet, mis tekib oma soola lahusesse (metalli ioonide aktiivsusega 1 grammioon 1000 g vees) asetatud metalli ja normaalvesinikelektroodi vahel, nimetatakse *metalli normaalpotentsiaaliks*. Normaalvesinikelektroodist ja tsinkelektroodist, mis asub $ZnSO_4$ lahuses, kus Zn^{2+}-ioonide aktiivsus on 1 grammioon Zn^{2+} 1000 g vees, koostatud galvaanielemendi potentsiaalide vahe on 0,76 V. See arv ongi tsingi normaalpotentsiaali väärtuseks:

$$E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76 \text{ V}$$

NSV Liidus ja reas teistes maades loetakse normaalpotentsiaal negatiivseks, kui paari metall—normaalvesinikelektrood puhul toimub metallil oksüdeerumine, ja normaalpotentsiaal loetakse positiivseks, kui metallil toimub redutseerumine. Seega miinusmärk näitab, et metall oksüdeerub kergemini kui vesinik ning et metalli ioonid redutseeruvad raskemini kui H^+-ioonid. Kui metall oksüdeerub raskemini kui vesinik ja metalli ioonid redutseeruvad kergemini kui H^+-ioonid, siis elektroodipotentsiaali väärtus on plussmärgiga.

Tabel 12

Elektrood	Normaal-potentsiaal	Elektrood	Normaal-potentsiaal
K/K^+	−2,92	Co/Co^{2+}	−0,28
Ca/Ca^{2+}	−2,87	Ni/Ni^{2+}	−0,25
Na/Na^+	−2,71	Sn/Sn^{2+}	−0,14
Mg/Mg^{2+}	−2,37	Pb/Pb^{2+}	−0,13
Be/Be^{2+}	−1,85	Fe/Fe^{3+}	−0,04
Al/Al^{3+}	−1,66	$H_2/2H^+$	0,00
Ti/Ti^{2+}	−1,63	Ge/Ge^{2+}	~0,0
Mn/Mn^{2+}	−1,18	Cu/Cu^{2+}	+0,34
V/V^{2+}	−1,18	$2Hg/Hg_2^{2+}$	+0,79
Zn/Zn^{2+}	−0,76	Ag/Ag^+	+0,80
Cr/Cr^{3+}	−0,74	Hg/Hg^{2+}	+0,85
Fe/Fe^{2+}	−0,44	Pt/Pt^{2+}	+1,2
Cd/Cd^{2+}	−0,40	Au/Au^{3+}	+1,50

Mida väiksem on metalli normaalpotentsiaali algebraline väärtus, seda suurem on tema keemiline aktiivsus ja tema redutseeriv võime.

Keemilise aktiivsuse järgi asetatakse metallid *normaalpotentsiaalide ritta* ehk pingeritta (tabel 12).

Normaalpotentsiaalide rida võimaldab teha järgmisi järeldusi metallide keemiliste omaduste kohta.

1. Iga metall võib välja tõrjuda teise metalli tema soola lahusest, kui teise metalli normaalpotentsiaali algebraline väärtus on suurem. Iga metall on seega redutseerijaks kõigi teiste metalli ioonide suhtes, mis asetsevad normaalpotentsiaalide reas sellest metallist paremal.

2. Ainult need metallid, mis asetsevad normaalpotentsiaalide reas vesinikust eespool, võivad lahjendatud hapetest vesinikku välja tõrjuda.

3. Normaalpotentsiaali algebraline väärtus iseloomustab metalli aatomite redutseerivat ja selle metalli ioonide oksüdeerivat võimet. Mida väiksem on normaalpotentsiaali algebraline väärtus, seda suurem on antud metalli aatomite redutseeriv võime ja väiksem tema ioonide oksüdeeriv võime. Elektroodipotentsiaalide reas suunas alt üles suureneb metalli aatomite redutseeriv võime. Tabelis toodud metallidest on seega kaalium kõige tugevam redutseerija. Metalli ioonide oksüdeeriv võime aga suureneb vastassuunas, s. o. reas ülevalt alla. Kõige aktiivsemaks oksüdeerijaks on Au^{3+}-ioonid.

4. Galvaanielemendi anoodiks on aktiivsem metall, mille normaalpotentsiaali algebraline väärtus on väiksem.

Teades metallide normaalpotentsiaalide algebralisi väärtusi, võib arvutada galvaanielemendi elektromotoorse jõu (emj.). Selleks tuleb suurema algebralise väärtusega elektroodipotentsiaa-

list lahutada väiksema algebralise väärtusega elektroodipotentsiaal. Näiteks vask-tsinkelemendi elektromotoorse jõu arvutamiseks tuleb vase normaalpotentsiaalist ($E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}34$ V) lahutada tsingi normaalpotentsiaal ($E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76$ V).

$$\text{emj.} = E^0_{Cu/Cu^{2+}} - E^0_{Zn/Zn^{2+}} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10 \text{ V}.$$

Mida suurem on metallide normaalpotentsiaalide vaheline erinevus, seda suurem on nendest metallidest koostatud galvaanielemendi emj.

Metalli asetamisel tema soola lahusesse, kus metalli ioonide aktiivsus on suurem või väiksem kui 1 grammioon 1000 g vees, erineb metalli potentsiaal E normaalpotentsiaalist. Teistsuguste aktiivsuste puhul on võimalik metallide potentsiaale arvutada W. Nernsti valemi järgi:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \log a,$$

kus E^0 on metalli normaalpotentsiaal;
n — metalli iooni valents;
a — metalli ioonide aktiivsus lahuses.

Vähemtäpsete emj. arvutuste puhul võib Nernsti valemis aktiivsuse (a) asendada kontsentratsiooniga c (g-iooni 1000 g vees).

Näide. Arvutada 0,001-molaarse $ZnSO_4$ lahusesse asetatud tsinkelektroodi potentsiaal.

Lahendus. Vastavalt Nernsti valemile

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \log 0{,}001 = -0{,}847 \text{ V}$$

Metalli ioonide kontsentratsiooni vähenemisel lahuses antud metalli elektroodipotentsiaali algebraline väärtus väheneb ja vastupidi, metalli ioonide kontsentratsiooni suurenemisel lahuses elektroodipotentsiaali algebraline väärtus suureneb.

Kasutades Nernsti valemit, võib arvutada galvaanielemendi emj., kui metall on asetatud oma soola lahusesse, milles tema ioonide kontsentratsioon on suurem kui 1 grammioon 1000 g vees.

Näide. Arvutada galvaanielemendi emj., kui element on koostatud tsingist, mis on asetatud 0,01-molaarsesse $ZnSO_4$ lahusesse ja hõbedast, mis on asetatud 2-molaarsesse $AgNO_3$ lahusesse.

Lahendus. Arvutame Zn ja Ag elektroodipotentsiaalid:

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \log 10^{-2} = -0{,}818 \text{ V}$$

$$E_{Ag/Ag^+} = 0{,}80 + \frac{0{,}058}{1} \log 2 = 0{,}817 \text{ V}$$

$$\text{emj.} = E_{Ag/Ag^+} - E_{Zn/Zn^{2+}} = 0{,}817 - (-0{,}818) = 1{,}635 \text{ V}$$

Galvaanielemente kujutatakse skemaatiliselt järgmiselt (vask-tsinkelemendi puhul):

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu\ (+)$$

Selline kirjutusviis näitab, et tsinkelektrood on katoodiks (toimub Zn^{2+}-ioonide üleminek lahusesse) ning vaskelektrood anoodiks (toimub Cu^{2+}-ioonide redutseerimine). Üks vertikaaljoon tähistab piirpinda metalli ja tema soola lahuse vahel, kaks joont aga piirpinda mõlema lahuse vahel.

Galvaanielemendid leidsid laialdast kasutamist tehnikas elektrivoolu allikana. Esimese galvaanielemendi koostas 1799. a. itaalia füüsik A. Volta. Volta element, mis koosneb väävelhappe lahjendatud lahusesse asetatud tsink- ja vaskplaadist, töötab väga lühikest aega. See asjaolu on seletatav katoodipotentsiaali vähenemisega. Järelikult väheneb galvaanielemendi potentsiaalide vahe.

Galvaanielemendi töötamisel esinevat elektroodipotentsiaali muutust nimetatakse *polarisatsiooniks*. Galvaanielemendi polarisatsiooni vähenemist nimetatakse *depolarisatsiooniks* ning aineid, mida selleks kasutatakse, — *depolarisaatoriteks*. Depolarisaatoritena kasutatakse MnO_2, O_2, $K_2Cr_2O_7$, Cu^{2+}-ioone ja teisi oksüdeerijaid. Vask-tsinkelemendis (joon. 59) on depolarisaatoriks Cu^{2+}-ioonid.

Mangaan-tsinkelemendis on depolarisaatoriks oksüdeerivate omadustega MnO_2. Seda elementi nimetatakse sageli ka *mangaandioksiidi depolarisatsioonielemendiks*. Nimetatud elemendi katoodiks on söevarda ümber pressitud MnO_2, anoodiks aga tsink. Elektrolüüdina kasutatakse NH_4Cl lahust. Mangaan-tsinkelemendi skeem on järgmine:

$$(-)\ Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2\ (+)$$

Elemendi töötamise ajal lähevad lahusesse Zn^{2+}-ioonid:

$$Zn - 2e = Zn^{2+}\ (\textit{oksüdeerumine})$$

Vabanenud elektronid liiguvad tsingilt mangaandioksiidile. See kutsub esile MnO_2 redutseerumise kolmevalentse mangaani ühendiks $Mn(OH)_3$:

$$MnO_2 + 2H_2O + e = Mn(OH)_3 + OH^-$$

OH^--ioonid reageerivad lahuses sisalduvate NH_4^+-ioonidega:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O$$

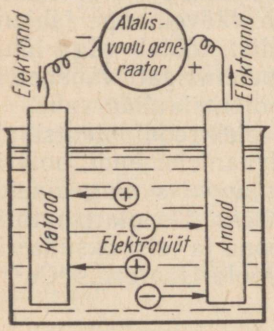
Elemendi emj. on ligikaudu 1,5 V.

Tuntakse mitut tüüpi mangaan-tsinkelemente. Väga levinud on nn. «kuivelemendid», milles lahus on asendatud ammooniumkloriidi lahusega immutatud saepuruga.

Küsimused ja ülesanded.

1. Mida nimetatakse elektroodi tasakaalupotentsiaaliks?
2. Mida nimetatakse metalli normaalpotentsiaaliks?
3. Galvaanielement on koostatud tsingist ja niklist. Milline metall on anoodiks, milline katoodiks?
4. Galvaanielement koosneb nikkel- ja vaskplaadist, mis on asetatud nende metallide ühemolaalsesse soolalahusesse. Väljendada elemendi töötamisel kulgevad protsessid molekulaarse- ja ioonivõrrandi abil.
5. Element koosneb 0,01-molaalsesse $Pb(NO_3)_2$ lahusesse paigutatud pliielektroodist ja 2-molaalsesse $AgNO_3$ lahusesse paigutatud hõbeelektroodist. Arvutada elemendi emj. (Vastus: 1,01 V).

§ 80. Elektrolüüs. *Elektrolüüsiks nimetatakse redoksprotsessi, mis kulgeb alalisvoolu juhtimisel läbi elektrolüüdi lahuse või sulatatud elektrolüüdi. Elektrolüüsi tulemusena elektrienergia muundub keemiliseks energiaks.*



Joon. 62. Elektrolüüsiprotsessi skeem.

Kui elektrolüüdi vesilahusesse asetada alalisvoolu allikaga ühendatud elektroodid, siis lahuses esinevate ioonide korrapäratu liikumine asendub nende suunatud liikumisega — katioonid siirduvad katoodile, anioonid anoodile (joon. 62). Vooluallika töö tulemusena paigutuvad elektronid ümber anoodilt katoodile. Selle tagajärjeks on elektronide puudus anoodil ja nende liig katoodil. Katoodil elektronid neutraliseerivad positiivsete ioonide laengu, anoodil aga negatiivselt laetud ioonid loovutavad oma elektronid ja muutuvad samuti elektroneutraalseteks aatomiteks. Järelikult *elektrolüüsi olemus seisneb selles, et katoodil toimub redutseerumine ja anoodil oksüdeerumine.*

Vaatleme näitena vask(II)kloriidi ($CuCl_2$) vesilahuse elektrolüüsi. Elektrivoolu läbiminekul lahusest Cu^{2+}-ioonid ja Cl^--ioonid suunduvad vastavatele elektroodidele. Toimuvad järgmised protsessid:

katoodil: $Cu^{2+} + 2e = Cu$ (*redutseerumine*)
anoodil: $2Cl^- - 2e = Cl_2$ (*oksüdeerumine*)

Metallide normaalpotentsiaalide rea vaatlemisel tegime kindlaks, et mida väiksem on metalli normaalpotentsiaali algebraline väärtus, seda nõrgem on selle metalli ioonide oksüdeeriv toime, s. t. võime siduda elektrone ja muutuda neutraalseteks aatomiteks. Kui $[H^+]=10^{-7}$ *grammiooni* liitris, siis vesiniku potentsiaal võrdub:

$$E=E^\circ+\frac{0{,}058}{n}\log C=0+0{,}058(-7)=-0{,}41\ \text{V}$$

Järelikult elektrivoolu läbijuhtimisel metalli soolade lahustest, mille elektroodipotentsiaal on väiksem kui −0,41 V, ei redutseeru katoodil metalli ioonid, vaid hoopis vee molekulid. Selline olukord esineb näiteks naatriumkloriidi (NaCl) vesilahuse elektrolüüsil. NaCl vesilahuse elektrolüüsi skeem on järgmine:

$$\begin{array}{c} \text{NaCl} \\ \downarrow \\ \textit{katood} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \textit{anood} \end{array}$$

$$2\text{H}_2\text{O}+2e=\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^- \qquad 2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$$

Vee molekulide redutseerumine toimub aga ainult väga aktiivsete metallide soolade vesilahuste elektrolüüsil (mis asuvad potentsiaalide reas kuni *alumiiniumini*, viimane kaasa arvatud). Selle põhjuseks on nn. *ülepinge* nähtus (lk. 196). Vee molekulide redutseerimiseks on vajalik emj. liig. Tulemuseks on, et püstitub potentsiaali väärtus, mille juures toimub selle metalli soola elektrolüüs, mille elektroodipotentsiaal on väiksem kui −0,41 V.

Anoodil toimuvad protsessid sõltuvad elektrolüüdist ja anoodi materjalist. Eristatakse kahte tüüpi anoode: *lahustuvaid* ja *mittelahustuvaid.*

Lahustuvateks anoodideks nimetatakse elektroode, mis elektrolüüsiprotsessis hävivad, s. o. lähevad ioonidena lahusesse. Näiteks kui juhtida elektrivoolu läbi vask(II)kloriidi ($CuCl_2$) lahuse ning anoodiks võtta vaskplaat, eraldub katoodil vask. Anoodil aga kloori eraldumist ei toimu. Sel juhul vase aatomid loovutavad kergemini elektrone kui Cl^--ioonid. Kõik see aga kutsub esile anoodi lahustumise, s. o. Cu^{2+}-ioonide ülemineku lahusesse. Kuna katoodil toimub Cu^{2+}-ioonide redutseerumine neutraalseteks aatomiteks, jääb Cu^{2+}-ioonide kontsentratsioon lahuses konstantseks.

Vaskanoodiga $CuCl_2$ lahuse elektrolüüsi skeem on järgmine:

$$\begin{array}{c} \text{CuCl}_2 \\ \downarrow \\ \textit{katood} \leftarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \textit{anood} \end{array}$$

$$\text{Cu}^{2+}+2e=\text{Cu}^0 \qquad \text{Cu}^0-2e=\text{Cu}^{2+}$$

Nagu skeemilt näha, toimub vase ülekandumine anoodilt katoodile.

Lahustuvat anoodi kasutatakse siis, kui elektrolüüsil tahetakse saada kõrge puhtusega metalli, näiteks vase elektrolüütilisel puhastamisel ning ühe metalli katmisel teise metalliga. Nikeldamisel kasutatakse kaetavat eset katoodina, anoodiks on aga nikkelplaat. Mõlemad elektroodid asetatakse niklisoola lahusesse. Elektrivoolu juhtimisel läbi lahuse nikkel sadestub kaetaval esemel, anoodilt aga läheb nikkel Ni^{2+}-ioonidena lahusesse.

Ühe metalli katmist teise metalliga elektrolüüsi teel nimetatakse *galvanosteegiaks*.

Lahustuvat anoodi kasutatakse veel täpsete metallkoopiate valmistamiseks reljeefsetest esemetest. Nähtust, et katoodil eralduva metalli pinnal korduvad suure täpsusega kõik elektroodi pinna iseärasused, märkas esimesena akadeemik B. S. Jakobi (1801—1874).

Meetodit metalsete reljeefsete kujutiste saamiseks nimetatakse *galvanoplastikaks*. Galvanoplastikat kasutatakse klišeede, medalite, kujude ja bareljeefide kopeerimiseks. Eseme kopeerimiseks valmistatakse vahast või kipsist vorm, nn. matriits — eseme vastupidine kujutis. Vormi pind kaetakse õhukese grafiidikihiga, et muuta ta elektrit juhtivaks. Pärast elektrivoolu läbijuhtimist moodustub tihe, vormist kergesti eraldatav metallikiht, mis ongi kopeeritava eseme reljeefne kujutis. Galvanoplastikas kasutatakse tavaliselt vaske, mõnikord ka teisi metalle, nagu rauda, niklit ja hõbedat.

Mittelahustuva anoodi materjalina kasutatakse harilikult kulda, plaatinat või grafiiti. Mittelahustuv anood ei lähe elektrolüüsi käigus ioonidena lahusesse. Sellise elektroodi puhul toimub anoodil kas happejääkioonide või vee molekulide oksüdeerumine.

Elektrolüüdi küllaldase kontsentratsiooni puhul oksüdeeruvad kergesti hapnikuvabade hapete anioonid, nagu Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}. Seevastu hapnikku sisaldavate hapete anioonid, nagu SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^- ei oksüdeeru. Hapnikku sisaldavate hapete ja nende soolade vesilahuste elektrolüüsil oksüdeeruvad anoodil vee molekulid ning eraldub gaasiline hapnik. Anoodiruum rikastub vesinikioonidega. $NiSO_4$ vesilahuse elektrolüüsi skeem:

$$NiSO_4$$
$$\downarrow$$
$$katood \leftarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow anood$$
$$2Ni^{2+} + 4e = 2Ni^0 \qquad 2H_2O - 4e = \uparrow O_2 + 4H^+$$

Kui elektrivoolu juhtida läbi aktiivse metalli hapnikku sisaldava happe soola vesilahuse (näiteks Na_2SO_4), toimub katoodil vee redutseerumine ning anoodil vee oksüdeerumine. Seepärast eraldub katoodil vesinik, anoodil aga hapnik. Na_2SO_4 vesilahuse elektrolüüs kulgeb skeemi järgi:

$$Na_2SO_4$$
$$\downarrow$$
$$katood \leftarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} \rightarrow anood$$
$$4H_2O + 4e = \uparrow 2H_2 + 4OH^- \qquad 2H_2O - 4e = \uparrow O_2 + 4H^+$$

Sageli kasutatakse elektrolüüdina sulatatud soolasid ja leeliseid. Elektrolüüdi (näiteks NaCl) kristallivõre puruneb sulatamisel ning ioonid on korrapäratus liikumises. Sulatatud elektrolüüt erineb vesilahusest selle poolest, et esimeses pole ioonid hüdratiseeritud. Sulatatud naatriumkloriidis on positiivseteks ioonideks ainult Na^+-ioonid, mis redutseeruvad katoodil:

$$Na^+ + e = Na^0$$

Sulatatud ühendite elektrolüüsil saadakse paljusid metalle, nagu alumiiniumi, magneesiumi, kaltsiumi, naatriumi jt.

Elektrolüüs toimub ainult potentsiaalide vahe teatud kindlate väärtuste puhul. Näiteks kui elektrolüüsivanni $NiCl_2$ lahusesse asetada kaks plaatinaelektroodi ja tekitada potentsiaalide vahe, mis ei ületa 1,5 V, katkeb ahelas peatselt vool. Protsessi algul redutseeruvad katoodil Ni^{2+}-ioonid:

$$Ni^{2+} + 2e = Ni^0$$

Anoodil aga oksüdeeruvad Cl^--ioonid:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2$$

Selle tulemusena katood kattub nikli kihiga ja anoodil adsorbeerub kloor. Järelikult moodustub galvaanielement, mida võib kirjeldada järgmise skeemiga:

$$Ni \mid NiCl_2 \parallel Cl_2 \mid Pt$$

Selles elemendis kulgevad redoksprotsessid:

$$Ni - 2e = Ni^{2+}; \qquad Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

Voolu suund elemendis on vastupidine voolu suunale, mis esines elektrolüüsi puhul. Elektromotoorse jõu väärtus on:

$$E^0_{2Cl^-/Cl_2} - E^0_{Ni/Ni^{2+}} = 1{,}36 - (-0{,}25) = 1{,}61 \text{ V}$$

Kuna potentsiaalide vahe 1,5 V ei ole küllaldane galvaanielemendi töö ületamiseks, siis elektrolüüs lakkab. Et elektrolüüsi esile kutsuda, tuleb rakendada elektroodidele suurem potentsiaalide vahe, kui on moodustunud galvaanielemendi emj.

Väikseimat potentsiaalide vahet, mille juures elektrolüüs toimub, nimetatakse *lagunemispingeks*. Praktikas on lagunemispinge E_1 alati suurem, kui vastava galvaanielemendi emj. E, s. t. $E_1 > E$, ehk

$\eta = E_1 - E$, kus

η on *ülepinge*. Ülepinge väärtus sõltub elektroodi materjalist, elektroodide pinna olekust, elektroodidel eralduvate ainete agregaatolekust, voolu tihedusest ja lahuse temperatuurist.

Küsimused.

1. Millised protsessid kulgevad katoodil ja anoodil elektrolüüsi käigus? Missugused muutused toimuvad metalliga, millest on tehtud anood?
2. Millised redoksprotsessid toimuvad katoodil ja anoodil, kui juhtida elektrivoolu läbi K_3PO_4 lahuse?
3. Millised redoksprotsessid kulgevad katoodil ja anoodil $CdCl_2$ vesilahuse elektrolüüsil: a) kui anoodiks on kaalium, b) anoodiks on süsi?

§ 81. Elektrolüüsi seadus. Katoodil redutseeritava ja anoodil oksüdeeritava aine hulk sõltub redoksprotsessist osavõtvate elektronide arvust, s. o. elektri hulgast, mis läbib elektrolüüdi lahuse. See sõltuvus väljendub Faraday seadusega:

katoodil redutseeritava ja anoodil oksüdeeritava aine hulk on võrdeline lahust läbiva elektrihulgaga ja aine keemilise ekvivalendiga.

1 grammekvivalendi aine redutseerimiseks katoodil ja oksüdeerimiseks anoodil tuleb elektrolüüdi lahusest läbi juhtida 96500 kulonit elektrit. Seda konstanti nimetatakse *Faraday arvuks*. SI-süsteemis on Faraday arv võrdne $9{,}65 \cdot 10^7$ C/kg-ekv. Matemaatiliselt väljendatakse Faraday seadust järgmiselt:

$$m = \frac{E}{96500} Q,$$

kus m on redutseeritud või oksüdeeritud aine hulk (g);
E — aine grammekvivalent;
Q — elektri hulk, (C).

Teades, et voolu tugevusele 1 A vastab elektrihulk 1 kulon sekundis, võib kirjutada:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500},$$

kus I on voolutugevus (A);
t — aeg (sek.).

Kasutades Faraday seaduse matemaatilist avaldist, võib teostada mitmesuguseid arvutusi.

Näide 1. Arvutada eraldunud metalli hulk, kui $CuSO_4$ lahust läbis 2 tunni jooksul vool tugevusega 10 A.

Lahendus:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{31{,}77}{96500} 10 \cdot 2 \cdot 60 \cdot 60 = 23{,}71 \text{ g}$$

Näide 2. Voolu läbimisel $AgNO_3$ lahusest tunni aja jooksul eraldus 20 g hõbedat. Arvutada voolu tugevus.

Lahendus. $AgNO_3$ vesilahuse elektrolüüsil eraldub katoodil hõbe ja anoodil hapnik. 96500 kuloni läbimisel eraldub 1 grammekvivalent hõbedat, s. o. 107,88 g. Voolutugevus on:

$$I = \frac{m \cdot 96500}{E \cdot t} = \frac{20 \cdot 96500}{107{,}88 \cdot 3600} = 4{,}96 \text{ A}$$

Näide 3. Kui kaua tuleb väävelhappe lahusest läbi juhtida 5 A voolu, et eralduks 50 liitrit vesinikku (normaaltingimustel)?

Lahendus. 1 grammekvivalendi vesiniku ruumala normaaltingimustes on 11,2 l. Seega

$$t = \frac{m \cdot 96500}{E \cdot I} = \frac{50 \cdot 96500}{11{,}2 \cdot 5} = 86161 \text{ sek.}$$

Näide 4. 1,5 A voolu läbimisel 2 tunni jooksul eraldus katoodil 3,556 g metalli. Arvutada metalli ekvivalent.

Lahendus.

$$E = \frac{m \cdot 96500}{I \cdot t} = \frac{3{,}556 \cdot 96500}{1{,}5 \cdot 2 \cdot 60 \cdot 60} = 31{,}77 \text{ g}$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Sõnastage Faraday seadus.
2. Milline elektrihulk peab läbima $CuSO_4$ lahust, et katoodil eralduks 7,94 g vaske? (Vastus: 24125 C.)
3. Läbi NaOH lahuse juhiti voolu tugevusega 5 A 2 tunni 24 minuti ja 45 sekundi jooksul. Milline ruumala vesinikku eraldus (normaaltingimustel)? (Vastus: 5,04 l.)
4. Voolu läbimisel hõbedasoola lahusest 2 tunni 2 minuti ja 42 sekundi jooksul eraldus 26,97 g hõbedat. Milline oli voolu tugevus? (Vastus: 3 A).
5. Kui kaua juhiti voolu tugevusega 4 A läbi lahuse, et eraldus 1,4 l vesinikku (normaaltingimustel)? (Vastus: 6 tundi 42 minutit ja 5 sekundit.)

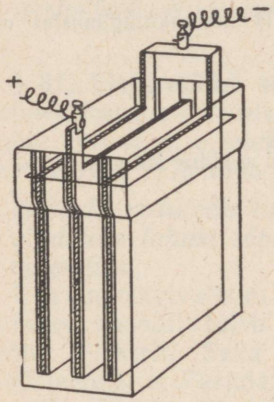
§ 82. Akumulaatorid. Seadiseid, mis on võimelised endasse koguma (akumuleerima) keemilist energiat, et vajaduse korral muundada see elektrienergiaks, nimetatakse akumulaatoriteks. Põhimõtteliselt võib iga pöörduvat galvaanielementi kasutada akumulaatorina. Elektrolüüsi toimel muundub elektrienergia keemiliseks energiaks. Kui nüüd kasutada seadist galvaanielemendina, toimub reaktsioon vastupidises suunas ja akumulaatorisse kuhjunud keemiline energia muundub elektrienergiaks.

Kõige sagedasemat kasutamist leiavad kaht tüüpi akumulaatorid: *happeakumulaatorid (pliiakumulaatorid) ja leelisakumulaatorid (raud-nikkel-, kaadmium-nikkel- ja hõbe-tsinkakumulaatorid)*.

Pliiakumulaator (joon. 63) koosneb võrejatest pliiplaatidest, mille kärjed on täidetud plii(II)oksiidi (PbO) pastaga. Plaadid asetatakse 25—30%-lisse väävelhappe lahusesse, mille tihedus on 1,18—1,22 g/cm³ ($1{,}18 \cdot 10^3$—$1{,}22 \cdot 10^3$ kg/m³). Plii(II)oksiidi ja väävelhappe vahelise reaktsiooni tulemusena moodustub plaadi pinnal raskesti lahustuv pliisulfaadi ($PbSO_4$) sade (joon. 64):

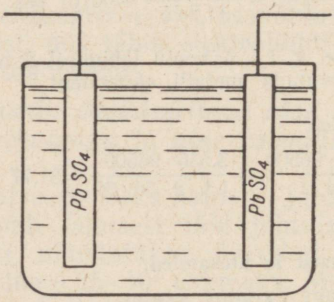
$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

Akumulaatori laadimiseks ühendatakse üks pliiplaatidest vooluallika negatiivse ning teine positiivse poolusega. Elektrolüüsi tulemusena muundub elektrienergia keemiliseks energiaks.



Joon. 63. Pliiakumulaator.

Joon. 64. Pliiakumulaatori laadimine.



Elektroodidel toimuvad järgmised protsessid:

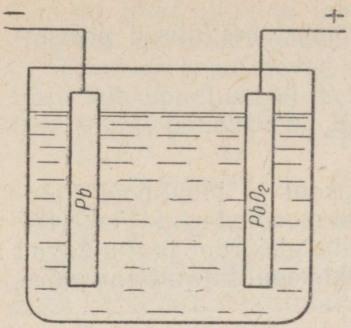
katoodil: $PbSO_4 + 2e = Pb^0 + SO_4^{2-}$

anoodil: $PbSO_4 - 2e = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$

Katoodil muunduvad Pb^{2+}-ioonid pliiaatomiteks, anoodil muundub $PbSO_4$ pliidioksiidiks PbO_2. Liites mõlemad võrrandid, saame akumulaatori laadimisel kulgeva reaktsiooni üldvõrrandi:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb^0 + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Akumulaatori laadimisel eraldub ühel elektroodil metalliline plii, millel on redutseerivad omadused, teisel elektroodil PbO_2, millel on oksüdeerivad omadused (joon. 65). Elektroodide redoksvõime muutub ja nende vahel tekib potentsiaalide vahe, s. o. akumulaa-



Joon. 65. Pliiakumulaatori tühjenemine.

tori laadimisel moodustub galvaanielement, milles plii on katoodiks ja pliidioksiid anoodiks:

$$(-)\ Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2\ (+)$$

Laetud akumulaatori elektroodide ühendamisel juhtmega siirduvad elektronid katoodilt anoodile, tekib elektrivool. *Keemiline energia muundub elektrienergiaks.* Elektroodidel kulgevad järgmised protsessid:

$$\text{katoodil: } Pb^0 - 2e + SO_4^{2-} = \overset{2+}{PbSO_4}$$

$$\text{anoodil: } \overset{4+}{PbO_2} + 2e + 4H^+ + SO_4^{2-} = \overset{2+}{PbSO_4} + 2H_2O$$

Nende võrrandite liitmisel saame akumulaatori tühjenemisel kulgeva reaktsiooni üldvõrrandi:

$$Pb^0 + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Kuna akumulaatori tühjenemisel kulgev reaktsioon on vastupidine laadimisel kulgevale reaktsioonile, võib nimetatud kahte protsessi väljendada ühe võrrandiga:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftharpoons}} Pb^0 + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Pliiakumulaatori tühjenemisel saadav pinge on veidi suurem kui 2 V.

L e e l i s a k u m u l a a t o r i d. Suurem praktiline tähtsus on raud-nikkelakumulaatoritel. Katood koosneb neil pressitud rauapulbrist, millele on lisatud elavhõbe(II)oksiidi jt. aineid, anoodiks on aga $Ni(OH)_3$, millele on elektrijuhtivuse suurendamiseks lisatud puhast grafiiti. Elektrolüüdiks on 23%-line kaaliumhüdroksiidi (KOH) vesilahus, mille tihedus on 1,21 g/cm³ ($1{,}21 \cdot 10^3$ kg/m³).

Akumulaatori laadimisel kulgevad järgmised keemilised protsessid:

katoodil: $Fe^0 - 2e + 2OH^- = Fe(OH)_2$

anoodil: $Ni(OH)_3 + e = Ni(OH)_2 + OH^-$

Raua aatomid loovutavad kaks elektroni ja muutuvad Fe^{2+}-ioonideks, mis OH^--ioonidega ühinedes moodustavad $Fe(OH)_2$; Ni^{3+}-ioonid [ühendis $Ni(OH)_3$] liidavad ühe elektroni ja muutuvad Ni^{2+}-ioonideks. Moodustub $Ni(OH)_2$. Reaktsiooni tulemusena vabaneb osa OH^--ioone.

Akumulaatori tühjenemisel toimub vastupidine protsess. Seega võib raud-nikkelakumulaatori laadimisel ja tühjenemisel kulgevat protsessi väljendada ühe võrrandiga:

$$Fe^0 + 2\overset{3+}{Ni}(OH)_3 \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftharpoons}} \overset{2+}{Fe}(OH)_2 + 2\overset{2+}{Ni}(OH)_2$$

Raud-nikkelakumulaatorist saadav pinge on 1,35 V.

Viimasel ajal on leidnud praktilist kasutamist ka hõbe-tsinkakumulaatorid. Nendel akumulaatoritel on üheks elektroodiks metalne hõbe, teiseks tsinkhüdroksiid. Elektrolüüdiks on KOH lahus, mille tihedus on 1,4 g/cm³ ($1{,}4 \cdot 10^3$ kg/m³). Hõbe-tsinkakumulaatori laadimisel ja tühjenemisel kulgevat reaktsiooni võib väljendada võrrandiga

$$Ag + Zn(OH)_2 \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftharpoons}} AgO + Zn + H_2O$$

Akumulaatori pinge on 1,85 V.

Akumulaatoreid kasutatakse telefoni- ja raadiojaamades, raadioseadmetes, elektrivedurites, allveelaevades ja autodes.

Küsimused.

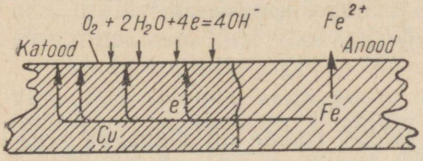
1. Mida nimetatakse akumulaatoriteks?
2. Milliseid akumulaatoreid kasutatakse tehnikas?
3. Millised keemilised reaktsioonid kulgevad pliiakumulaatori ja raud-nikkelakumulaatori laadimisel ja tühjenemisel?

§ 83. Metallide korrosioon. *Korrosiooniks nimetatakse metalli hävimist metalli ja teda ümbritseva keskkonna vahelise keemilise või elektrokeemilise mõju tagajärjel.*

Keemiline korrosioon toimub metalli kokkupuutumisel kuivade gaasidega, nagu hapniku, vesinikkloriidi, divesiniksulfiidi ja teistega. Sagedasemaks metallide hävimise põhjuseks on *elektrokeemiline korrosioon*, mis toimub niiskes õhus või metallide kokkupuu-

tumisel elektrolüütide lahustega. Elektrokeemiline korrosioon on tingitud galvaanivoolude tekkest.

Tehnikas kasutatavad metallid sisaldavad alati lisandeid. Seetõttu kokkupuutumisel elektrolüüdi lahusega moodustub pidevalt töötav galvaanielement. Korrodeerub aktiivsem metall.



Joon. 66. Raua korrosiooni skeem.

Enam levinud on metalli *atmosfääriline korrosioon.* Kui raud on kontaktis vasega, moodustub niiskes õhus galvaanielement, kusjuures raud on anoodiks, vask aga katoodiks. Sellise galvaanielemendi töö tagajärjel raud oksüdeerub (roostetab). Raud saadab pidevalt oma elektrone vasele, muutudes seejuures Fe^{2+}-ioonideks (joon. 66):

$$Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$$

Katoodi pinnal elektronid redutseerivad elektrolüüdi lahuses leiduva hapniku:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$$

Fe^{2+}-ioonid ühinevad OH^--ioonidega, moodustades $Fe(OH)_2$, mis õhuhapniku toimel oksüdeerub ja annab $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

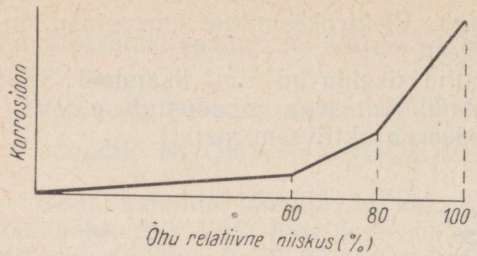
Korrosioon, millega kaasneb hapniku redutseerumine, toimub vees, pinnases ja õhus.

Suure H^+-ioonide kontsentratsiooniga lahuses ei ole oksüdeerijaks hapniku molekulid, vaid H^+-ioonid:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

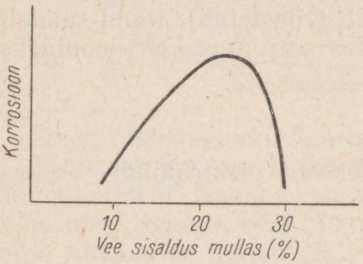
Redoksprotsess ei toimu mitte ainult erinevate metallide kokkupuutel, vaid ka ühe ja sama metalli erinevates kohtades, nagu näiteks terase roostetamisel.

Teras koosneb peenikestest puhta raua kristallikestest, mis on segatud raudkarbiidi — *tsementiidi* (Fe_3C) ja süsinikuga. Elektrolüütidega kokkupuutumisel moodustub terase pinnal tohutul hulgal mikrogalvaanielemente, milles anoodiks on raud, katoodiks aga tsementiit või süsinik. Selle galvaanielemendi töötamisel liiguvad elektronid raualt tsementiidile või süsinikule, hiljem hapnikule või H^+-ioonidele. Raua aatomid ioniseeruvad. Kirjeldatud protsessi tulemuseks on raua oksüdatsioon.



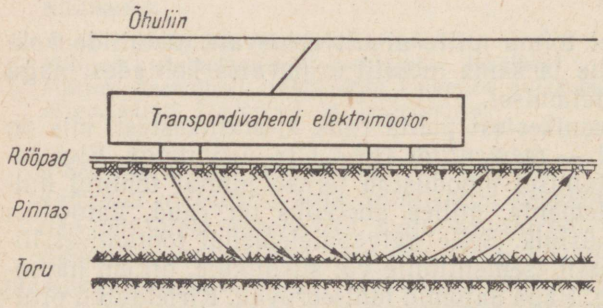
Joon. 67. Õhuniiskuse mõju terase korrosioonile.

Terase korrosiooni tulemusena tekkiv rooste on muutuva koostisega aine — $nFeO \cdot mFe_2O_3 \cdot pH_2O$, kus n, m ja p olenevad temperatuurist, niiskusest, hapniku juuresolekust ja teistest teguritest. Õhuniiskuse suurenemisel korrosiooni intensiivsus suureneb (joon. 67).



Joon. 68. Mullaniiskuse mõju terase korrosioonile.

Pinnases toimuva korrosiooni tõttu hävivad maa-alused gaasi-, vee- ja naftajuhtmed ning mitmesugused metallkonstruktsioonid. Sellise korrosiooni intensiivsus oleneb hapete ja teiste agressiivsete ainete sisaldusest mullas. Kui mullas on niiskusesisaldus väiksem kui 10%, toimub korrosioon väheses ulatuses. Niiskuse suurenemisega korrosioon tugevneb. Väga suure niiskusesisalduse juures aga korrosioon praktiliselt lakkab (joon. 68). Seda seletatakse asjaoluga, et mulla poore täitev vesi takistab hapniku juurdepääsu.



Joon. 69. Metallist torujuhtme korrosioon uitvoolude toimel.

Eriti tuleb märkida *uitvoolude* poolt põhjustatud korrosiooni. Uitvoolu põhjustavad elektri jõul töötavad transpordivahendid ning teised voolu tarbivad agregaadid. Osa tarvitatavast voolust hargneb ja «rändab» mitmesugusel viisil mööda pinnast ja selles asetsevaid metallkonstruktsioone (joon. 69). Korrodeerub see rööpme osa, millest vool väljub pinnasesse ja maa-aluse metallkonstruktsiooni see osa, kust vool väljub, pöördudes tagasi rööpmesse.

Nende voolude tugevus on mõni kümnendik amprit ja nad võivad esile kutsuda väga suure hulga metalli korrodeerumist. Näiteks vool tugevusega 1 amper võib ühe aasta jooksul hävitada umbes 10 kg rauda või 37 kg pliid.

Eristatakse mitmeid korrosiooni vorme, milledest tähtsamad on: *ühtlane, kohalik* ja *kristalliitidevaheline* (kristallide vahel toimuv).

Ühtlane korrosioon levib kogu metalli pinna ulatuses (joon. 70).

Kohalikule korrosioonile alluvad üksikud väiksemad või suuremad metalli pinna piirkonnad (joon. 71). Kuna kohalik korrosioon võib metallis esile kutsuda rõngalisi moodustisi ja isegi auke, siis on ta ohtlikum kui ühtlane korrosioon.

Veelgi ohtlikum aga on kristalliitidevaheline korrosioon, mis levib metalli moodustavate kristallide piirpinda mööda (joon. 72). Et korrosiooniprodukti jäävad metalli, siis kristallidevaheline side nõrgeneb ning metalli mehaanilised omadused halvenevad.

Joon. 70. Ühtlane korrosioon.

Joon. 71. Kohalik korrosioon.

Joon. 72. Kristalliitidevaheline korrosioon.

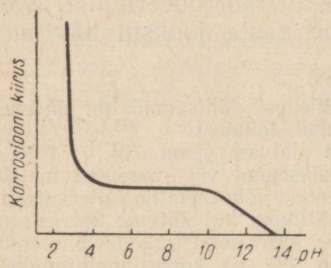
Paljude metallide ja nende sulamite püsivus ümbritseva keskkonna mõju suhtes kasvab korrosiooniprodukti — metalli pinnal moodustunud *tiheda oksiidikihi* kaitsva toime tõttu. Näitena võib tuua alumiiniumi. Alumiiniumi pinnal moodustunud tihe oksiidikiht kaitseb metalli edasise korrosiooni eest.

Kui aga metalli pinnal moodustunud kiht on kohev ja metallist kergesti eemalduv, siis ta ei pidurda, vaid soodustab metalli edasist korrosiooni. Selline kiht moodustub näiteks raua pinnal tema oksüdeerumisel niiskes õhus.

Paljude metallide töötlemisel oksüdeerijatega, näiteks lämmastikhappega, muutuvad nad raskemini korrodeeruvateks. Metalli passiivsuse põhjustab tema pinnale moodustunud õhuke oksiidi-

kiht, mis kaitseb metalli agressiivse keskkonna mõju eest. Aineid, mis soodustavad kaitsekile teket metalli pinnal, nimetatakse *passivaatoriteks.*

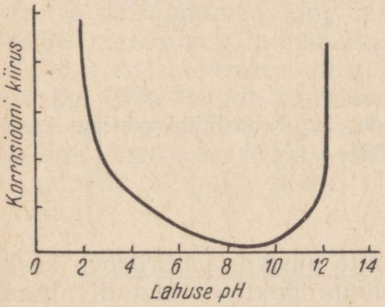
Mõned ained aga soodustavad kaitsekile hävimist või murenemist. Selle tagajärjel korrosioon tugevneb. Neid aineid nimetatakse korrosiooni *aktivaatoriteks* ehk *stimulaatoriteks.* Paljude metallide väga kiiret hävimist merevee mõjul võib seletada Cl^--ioonide toimega. Korrosiooni kiirendab ka vees lahustunud hapnik.



Joon. 73. Raua korrosiooni sõltuvus keskkonna pH-st.

Paljude metallide korrosioon sõltub keskkonna pH-st. Nii näiteks raua korrosioon tugevneb tunduvalt pH arvulise väärtuse vähenemisel, see tähendab H^+-ioonide kontsentratsiooni suurenemisel (joon. 73).

Amfoteersete metallide, näiteks tsingi, alumiiniumi ja teiste metallide korrosioon tugevneb nii keskkonna pH suurenemisel kui ka vähenemisel (joon. 74).



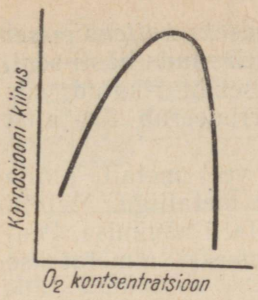
Joon. 74. Tsingi korrosiooni sõltuvus keskkonna pH-st.

Küsimused.

1. Milles seisneb elektrokeemilise korrosiooni olemus?
2. Millist korrodeeruva metalli osa nimetatakse anoodiks, millist katoodiks?
3. Milline on keskkonna pH mõju metalli korrosioonile?

§ 84. Metallide kaitsmine korrosiooni eest. Peatume lähemalt vaid tähtsamatel meetoditel.

1. Keskkonna koostise muutmine. Metalli kaitsmiseks korrosiooni eest eemaldatakse ümbritsevast keskkonnast kah-



Joon. 75. Vees lahustunud hapniku kontsentratsiooni mõju raua korrosiooni kiirusele (pH=7).

julikud lisandid. Näiteks kui kõrvaldada aurukatelde toiteveest seal lahustunud hapnik, siis katelde ekspluateerimise aeg pikeneb. Hapnikule aga on iseloomulik kahesugune mõju korrosioonile. Ühelt poolt, katoodsete alade depolarisatsiooni tõttu hapnik tugevdab korrosiooni, teiselt poolt, hapniku mõjul tekkiv kaitsekile metalli pinnal muutub tugevamaks ja korrosioon nõrgeneb. Hapniku kontsentratsiooni tunduval suurenemisel lahuses on ülekaalus kaitsefunktsioon (joon. 75).

Hapete poolt esilekutsutud korrosiooni aeglustamiseks kasutatakse aineid, mida nimetatakse *korrosiooni inhibiitoriteks*. Hape, millele on lisatud inhibiitorit, ei avalda mõju metallile, kuid lahustab samal ajal oksiide ja teisi metalli ühendeid. Sellel põhineb inhibiitorite kasutamine katelde vabastamiseks katlakivist, metallesemete puhastamiseks roostest jne.

2. Kaitsekatted. Peamiseks meetodiks võitluses korrosiooniga on metalli isoleerimine agressiivsest keskkonnast mitmesuguste katete abil. Sageli kaetakse metall teise, korrosioonikindlama metalliga. Kate peab olema väga tihe. Sellisel juhul on detail teda katva metalli omadustega.

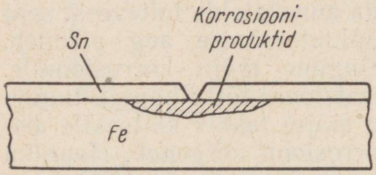
Kui aga kaitsekiht on rikutud ja paljastatud metall puutub kokku niiskusega, algab korrosioon galvaanipaari moodustumise tõttu. Kui kaitsev metall on kaitstavast metallist aktiivsem (näiteks raud on kaetud tsingiga), siis kaitsev metall (tsink) on anoodiks (joon. 76). Sellist katet nimetatakse *anoodseks katteks*. Väliskeskkonnaga kokku puutudes anoodne kate hävib. Kaitsev metall (raud) on katoodiks ega hakka korrodeeruma enne, kui pole kadunud kogu kaitsekiht (tsink).

Kui kaitsev metall on kaitstavast metallist vähem aktiivne (näiteks raud on kaetud tinaga), siis kaitsev metall (tina) on katoo-

Joon. 76. Tsingitud raua korrosioon.

diks (joon. 77). Sellist katet nimetatakse *katoodseks kattеks* ja sel viisil kaetud rauda *tinatatud rauaks*. Tina kaitseb rauda hästi seni, kuni kaitsekiht on vigastamata. On aga kaitsekiht rikutud, siis agressiivse keskkonnaga kokku puutudes korrodeerub tinatatud raud palju kiiremini kui tinatamata raud.

Korrosiooni vastu võitlemisel kasutatakse veel metalli pinna keemilist töötlemist ainetega, mis reageerivad metalliga. Metalli pinnal moodustub kaitsekiht, mis hoiab ära metalli hävimise. Peamiselt kasutatakse oksiidist kaitsekihti. Protsessi nimetatakse *oksideerimiseks*, *anodeerimiseks* jne.



Joon. 77. Tinatatud raua korrosioon.

Kile, mis tekib terasesemete oksüdeerimisel, koosneb peamiselt magnetiidist (Fe_3O_4). Selline kiht on palju tihedam kui korrosioonil moodustuv kiht metalli pinnal.

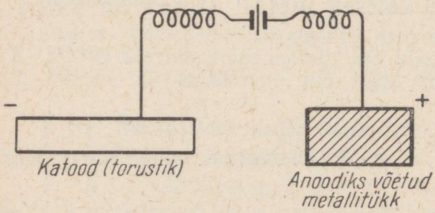
Terase pinnale võib tekitada kaitsekihi ka fosforhappe soolade abil (fosfaatimine). Metalli pinnal moodustub tugev, praktiliselt vees lahustumatu kate, mis kaitseb metalli korrosiooni eest. Fosfaatimiseks kasutatakse soola, mille koostis on: $m\mathrm{Mn(H_2PO_4)_2} + n\mathrm{Fe(H_2PO_4)_2}$.

Väga sageli kaitseb metalli korrosiooni eest tema pinna katmine emailiga. See kaitseb metalli hapete ja leeliste mõju eest. Tavaliselt kasutatakse emaili malmist ja terasest esemete puhul.

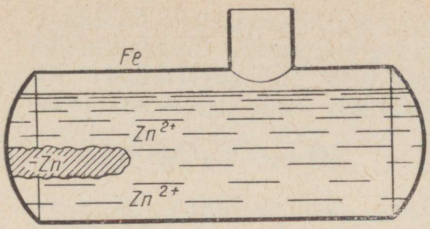
Kõige vanem ja enamkasutatav viis võitluses korrosiooni vastu on metallesemete, peamiselt terasest esemete katmine laki ja värviga. Metalli pinnal moodustuv tihe kile kaitseb teda korrosiooni eest.

Võitluses korrosiooni vastu on hakatud kasutama ka metalli pinna katmist eriliste gaasipõletite abil pihustatud polümeeriga.

3. Elektrokeemiline kaitse. Elektrokeemilise kaitse olemus seisneb selles, et kaitstav objekt ühendatakse välise alalis-



Joon. 78. Metalli katoodse kaitse printsiip.



Joon. 79. Protektorkaitse.

vooluallika katoodiga. Selle tulemusena muutub seadis ise katoodiks. Sellist kaitset korrosiooni eest nimetatakse *katoodseks kaitseks*. Katoodse kaitse puhul on anoodiks metallkang, mis pidevalt korrodeerub, kaitstes seadist korrosiooni eest (joon. 78).

Metallide elektrokeemilise kaitse erivariandiks on nn. *protektorkaitse*. Kaitstava metallkonstruktsiooni külge kinnitatakse aktiivsemast metallist plaadid, nn. *protektorid* (joon. 79). Moodustuvas galvaanilises paaris on protektor anoodiks, kaitstav metall aga katoodiks. Protektor pidevalt hävib, metallkonstruktsiooni korrosioon aga praktiliselt lakkab.

Elektrokeemilist meetodit metallide kaitseks korrosiooni eest kasutatakse vee all või maa sees asuvate konstruktsioonide puhul (torustik, kaablid, vaiad jne.).

4. Korrosioonikindlate sulamite kasutamine. Korrosioonikindlaid sulameid saadakse mitmesuguste lisandite sisseviimisel metalli. On tuntud paljud korrosioonikindlad sulamid, eriti suurt tähtsust omavad nn. *roostevaba terased*, s. o. kindla hulga kroomi ja nikli sisaldusega teras.

Küsimused.

1. Millised on tähtsamad meetodid kaitseks korrosiooni eest?
2. Mida nimetatakse korrosiooni inhibiitoriteks?
3. Milles seisneb metallide protektorkaitse?

XI PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI ESIMENE RÜHM VESINIK

§ 85. Vesiniku asend perioodilisuse süsteemis. Vesinik looduses. Elemendi omadused määravad tema asendi perioodilisuse süsteemis. Vesiniku järjenumber on 1. Tavaliselt paigutatakse vesinik perioodilisuse süsteemi I rühma, kuna ta sarnaneb omadustelt leelismetallidega — vesinik on tugev redutseerija. Vesiniku aatom loovutab teatud tingimustes elektroni ja muutub positiivselt laetud ühevalentseks iooniks. Kuid vesinikul on ka leelismetallidest teravalt erinevaid omadusi. Leelismetallid ei moodusta negatiivselt laetud ioone, s. t. nende aatomid ei liida elektrone. Vesinik võib aga moodustada aniooni H^-. Ka mõningate füüsikaliste omaduste poolest on vesinik palju lähedasem fluorile kui liitiumile. Seetõttu paigutatakse vesinik sageli ka perioodilisuse süsteemi VII rühma.

Vesinik on looduses üheks levinumaks elemendiks. Ta kuulub vee, nafta ja teiste kütuste, samuti ka mineraalide koostisse. Vesinikku sisaldavad ka kõik loomsed ja taimsed organismid.

Vaba vesinikku leidub vulkaaniliste ja teiste looduslike gaaside koostises. Tema üldhulk moodustab 1% kogu maakoore massist, aatomite arvu järgi aga 16%. Kosmoses on vesinik kõige levinum element, moodustades ligikaudu poole Päikese ja enamiku tähtede massist.

§ 86. Vesiniku saamine, omadused ja kasutamine. Tuntakse palju vesiniku saamise meetodeid, millest tähtsamad on järgmised.

1. Koksigaasi sügavjahutamine. Lähteaineks on koksigaas, mida saadakse kivisöe kuumutamisel õhu juurdepääsuta. Koksigaasi sügavjahutamisel kõik koksigaasi koostisosad, peale vesiniku, veelduvad. Sel viisil on võimalik vesinikku segust eraldada.

2. Hõõguva söe ja veeauru vastastikune toime. Toimuvat reaktsiooni väljendab võrrand:

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

Tekkinud süsinikoksiidi ja vesiniku segu nimetatakse veegaasiks. Süsinikoksiidi kõrvaldamiseks juhitakse veegaas ühes veeauruga üle raud(III)oksiidi, mis toimib katalüsaatorina. Selle juures süsinikoksiidist tekib süsinikdioksiid:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Vesiniku vabastamiseks süsinikdioksiidist pestakse gaasisegu veega kõrgema rõhu all.

3. Vee lagundamine elektrivooluga. Elektrolüüdiks on leelise vesilahus. Elektrolüüsi tulemusena eraldub katoodil vesinik, anoodil aga hapnik:

$$\overset{\text{katoodil}}{4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^-} \qquad \overset{\text{anoodil}}{4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2}$$

Vesinikku säilitatakse ja transporditakse terasballoonides. Viimastes on vesinik 150 atm (15200 kN/m²) rõhu all.

Laboratooriumis saadakse vesinikku lahjendatud sool- või väävelhappe ja tsingi vahelisel reaktsioonil:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + \uparrow H_2$$

Vesinik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Ta on kõige kergem gaas (14,5 korda õhust kergem). Vesinik on suure soojusjuhtivusega, kuna ta levib ruumis kiiremini kui ükski teine gaas.

Kõigist gaasidest kergemini difundeerub vesinik läbi poorse vaheseina, ka läbi kautšuki, kummi ja portselani. Vesiniku suur difusioonivõime avaldub kõige selgemini kuumutamisel. Näiteks temperatuuril üle 1000°C tungib vesinik küllaltki kergesti läbi terase.

Vees lahustub vesinik väga vähe, kuid lahustub hästi mõnedes metallides, näiteks pallaadiumis.

Vesiniku molekul koosneb kahest aatomist. Tavalisel temperatuuril on vesinik passiivne, kuid muutub kõrgemal temperatuuril tunduvalt reaktsioonivõimelisemaks. Ta ühineb otseselt paljude mittemetallidega, nagu kloori, väävli ja lämmastikuga.

Vesiniku ja tüüpilise mittemetalli vahelisel reaktsioonil moodustuvad polaarsed molekulid, sest elektronipaar on nihutatud mittemetalli aatomi suunas. Vesinikul on redutseerivad omadused. Kõrgemal temperatuuril redutseerib vesinik paljude metallide oksiidid vabaks metalliks, näiteks:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Vesiniku põlemisel õhus või hapnikus moodustub vesi:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 136{,}8 \text{ kcal} \quad (\text{ehk } +573{,}2 \text{ kJ})$$

Segu, mis koosneb kahest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast hapnikust, nimetatakse *paukgaasiks*, sest segu plahvatab leegi või elektrisädeme toimel. Kasutades katalüsaatorit (pihustatud plaatina), muutub paukgaas veeks ilma plahvatuseta.

Vesinik reageerib kõrgemal temperatuuril paljude metallide ja mittemetallidega. Tekkivaid ühendeid nimetatakse *hüdriididеks*. Leelis- ja leelismuldmetallide hüdriidid on ioonilise struktuuriga kristalsed tahked ained. Nende moodustumisel liidavad vesiniku aatomid elektroni, muutudes negatiivselt laetud H^--ioonideks. Vesiniku elektronkate muutub sarnaseks väärisgaasi heeliumi elektronkattega. Seega aktiivsemate metallidega ühinemisel esineb vesinik oksüdeerijana, näiteks:

$$\overset{0}{Ca} + \overset{0}{H_2} = \overset{2+}{Ca}\overset{-}{H_2}$$

Vesiniku aatom liidab kaltsiumi aatomilt elektroni ja muutub iooniks:

$$\overset{0}{Ca} - 2e = \overset{2+}{Ca} \quad (\textit{oksüdeerumine})$$

$$\overset{0}{H_2} + 2e = 2H^- \quad (\textit{redutseerumine})$$

Leelis- ja leelismuldmetallide hüdriidid on tugevad redutseerijad, sest nende koostises esinev negatiivselt laetud vesinikioon loovutab kergesti elektroni. Need ained reageerivad tormiliselt veega. Reaktsioonil eraldub vesinik:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2$$

Mõnede teiste metallidega moodustab vesinik hüdriide, mis piirilise küllastuse korral vesinikuga on kindla koostisega, näiteks TiH_2, VH, ZrH_2 jt., kuid ainult üksikutel on elemendi valentsile vastav koostis, nagu LaH_3, PuH_3, ThH_4.

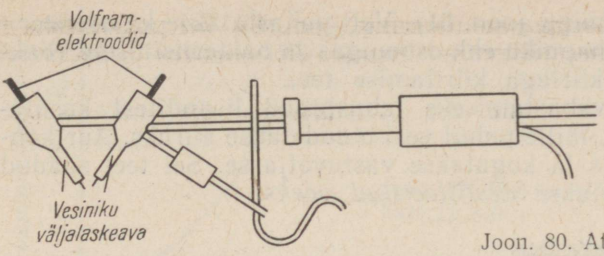
Perioodilisuse süsteemi VIII rühma metallid, samuti ka vask ja kroom küll absorbeerivad vesinikku, kuid ei moodusta keemilist ühendit.

Vesinikku kasutatakse ammoniaagi, soolhappe, metanooli (metüülalkoholi) ja mootorikütuse tootmisel ning taimeõlide muutmisel tahketeks rasvadeks. Vesinikku kasutatakse veel redutseerijana mõnede metallide saamisel nende maakidest.

Vesiniku põlemisel hapnikus on leegi temperatuur 2500° C. Seetõttu kasutatakse vesiniku-hapnikuleeki metallide jootmisel ja keevitamisel.

Monovesinik (atomaarne vesinik). Monovesiniku moodustumine on seotud suure hulga soojuse neeldumisega:

$$H_2 = 2H - 103{,}2 \text{ kcal} \quad (\text{või } -432{,}4 \text{ kJ})$$



Joon. 80. Atomaarse vesiniku põleti.

Sama hulk energiat eraldub, kui vesiniku aatomid ühinevad molekuliks. Seda reaktsiooni kasutatakse kõrgete temperatuuride saamiseks.

Vesinik läbib spetsiaalses põletis kahe volframelektroodi vahele tekitatud elektrikaare (joon. 80). Kõrgel temperatuuril dissotsieeruvad vesiniku molekulid aatomiteks, mis aga elektrikaare läheduses ühinevad uuesti molekulideks. Saadakse leek, mille temperatuur ulatub kuni 4000° C. Vesiniku leeki kasutatakse raskesti sulavate metallide sulatamiseks (näiteks volframi, mille sulamistemperatuur on 3410° C), aga ka kergesti oksüdeeruvate metallide keevitamisel.

Keemilistes reaktsioonides moodustuv nn. «vesinik tekkemomendil» on samuti atomaarne, millega ongi seletatav tema suur aktiivsus. Näiteks gaasilise vesiniku juhtimisel läbi arseen(III)oksiidi lahuse ei toimu mingit reaktsiooni. Kui aga samale lahusele lisada väävelhapet ja tsinki, eraldub gaasiline arseenvesinik (AsH_3). Reaktsioon, mis kulgeb võrrandi järgi:

$$As_2O_3 + 12H = 2AsH_3 + 3H_2O$$

toimub seetõttu, et väävelhappe ja tsingi reageerimisel eraldub monovesinik (atomaarne vesinik), mis reageeribki arseen(III)-oksiidiga.

Küsimused.

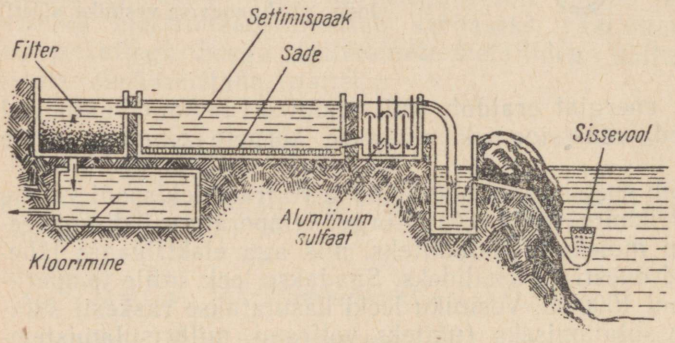
1. Millistes ühendites on vesinikul negatiivne valents?
2. Millised on vesiniku iseloomulikumad keemilised omadused?
3. Kus kasutatakse monovesinikust molekulaarse vesiniku moodustumise reaktsiooni?

§ 87. Vesi. Vesi on kõige levinum vesiniku ühend. Looduses täiesti puhast vett ei leidu. Ta sisaldab palju lahustumatuid ja lahustunud lisandeid, samuti mitmesuguseid baktereid.

Joogiveena kasutatava loodusliku vee puhastamiseks lisatakse sellele alumiiniumsulfaati. Moodustub alumiiniumhüdroksiidi sade. Viimane haarab kaasa vees sisalduvad tahked osakesed. Pärast settimist vesi filtritakse läbi paksu liivakihi, seejärel steriliseeritakse

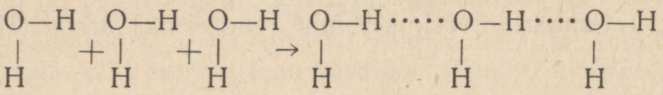
klooriga (vee kloorimine, joon. 81). Vett puhastatakse ka osoneerimise (töötlemine trihapniku ehk osooniga) ja bakteritsiidsete (baktereid surmavate) kiirtega kiiritamise teel.

Vee täielikuks vabastamiseks lahustunud lisanditest kasutatakse destillatsiooni, mille puhul vesi muudetakse auruks. Aur kondenseeritakse jahutis ja kogutakse vastuvõtjasse. Sel teel saadud puhast vett nimetatakse *destilleeritud veeks.*



Joon. 81. Veevärgivee puhastamise skeem.

On kindlaks tehtud, et vesi ei koosne ainult H_2O üksikutest molekulidest, vaid sisaldab samuti molekulide agregaate üldvalemiga $(H_2O)_x$, näiteks $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ jne. Assotsiatsiooni seletatakse sellega, et tugeva polaarsuse tõttu tõmbuvad vee molekulid üksteise poole. Vee molekulide agregaatide moodustumisel on määrav osa vesiniksidemetel, mis tekivad ühe vee molekuli vesiniku aatomi ja teise vee molekuli hapniku aatomi vahel:

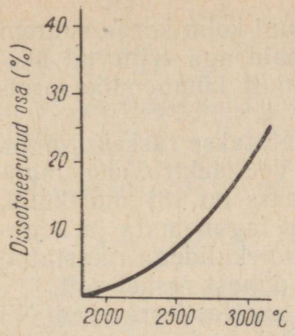


(punktiiriga on tähistatud vesinikside).

Puhas vesi peaaegu ei juhi elektrit.

Vee suurim tihedus on temperatuuril 4° C. Jahutamisel 4° C kuni 0° C vesi, erinevalt teistest vedelikest, paisub, mistõttu jää on veest kergem: tema tihedus on 0,92 g/cm³ ($0{,}92 \cdot 10^3$ kg/m³).

Vee soojusmahtuvus on tunduvalt suurem kui kõikidel teistel tahketel ainetel ja vedelikel. Sellepärast muutub ookeanide ja merede temperatuur suhteliselt aeglaselt, reguleerides niiviisi ka ümbritseva õhu temperatuuri. Sellega seletub tunduvalt ühtlasem kliima saartel, võrreldes mandritega.



Joon. 82. Vee termilise dissotsiatsiooni tasakaal (1 atm).

Vesi on keemiliselt aktiivne aine. Ta reageerib kergesti paljude metallide, mittemetallide, soolade ja oksiididega. Kuumutamisel üle 1000° C algab vee lagunemine vesinikuks ja hapnikuks:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

Seejuures aga isegi väga kõrgel temperatuuril on tasakaal tugevasti nihutatud vasakule. Näiteks 2700° C juures laguneb ainult ligikaudu 11% vee molekulidest vesinikuks ja hapnikuks (joon. 82).

Aine pöörduvat lagunemist kuumutamisel nimetatakse *termiliseks dissotsiatsiooniks.*

Küsimused.

1. Millisel temperatuuril on vesi suurima tihedusega?
2. Millega seletada vee molekulide assotsiatsiooni?
3. Mida nimetatakse termiliseks dissotsiatsiooniks?

§ 88. Vesiniku isotoobid. Raske vesi. Looduses esinev vesi koosneb peamiselt kahest isotoobist: prootiumist ^1H ja deuteeriumist ^2H (ehk D). Tavaline vesinik sisaldab ligikaudu 0,02% deuteeriumi. Väga väikestes hulkades leidub looduses ka vesiniku kolmandat isotoopi — triitiumi ^3H (ehk T). Kunstlikult saadakse triitiumi liitiumi pommitamisel neutronitega:

$$^7_3Li + ^1_0n = ^3_1H + ^5_2He$$

Mõned aastad tagasi õnnestus saada vesiniku neljandat isotoopi ^4H. Tema moodustumise tuumareaktsiooni võib kirjeldada võrrandiga:

$$3^1_0n + ^1_1H = ^4_1H$$

Prootium ja deuteerium on stabiilsed isotoobid, ülejäänud kaks aga radioaktiivsed.

Erinevalt raskete elementide isotoopidest erinevad vesiniku isotoobid üksteisest mitte ainult füüsikaliste, vaid ka keemiliste omaduste poolest. Osaliselt on see seletatav asjaoluga, et deuteeriumi

mass on kaks korda, triitiumi mass aga koguni kolm korda suurem prootiumi massist. Raskete metallide isotoobid aga erinevad üksteisest massi poolest väga vähe, sageli ainult kümnendike protsentide võrra.

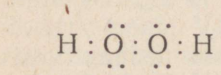
Deuteeriumi ühendit hapnikuga D_2O nimetatakse raskeks veeks. Teda leidub vähesel määral tavalises vees. Vee elektrolüüsil lagunevad eelistatult kergemad H_2O (molekulmass on 18) molekulid, D_2O (molekulmass on 20) molekulid jäävad lagunemata ja kogunevad elektrolüüsivanni. Suure hulga D_2O molekulidega rikastatud vee elektrolüüsil võib saada peaaegu täiesti puhast raske vett.

Raske vee omadused on tavalisest veest tugevasti erinevad. Nii näiteks külmub raske vesi temperatuuril 3,8° C, keeb temperatuuril 101,4° C, maksimaalne tihedus on temperatuuril 11,6° C. Soolad lahustuvad raskes vees halvemini kui tavalises vees. Keemilised reaktsioonid kulgevad raske vee osavõtul tunduvalt aeglasemalt kui tavalise veega.

Küsimused.

1. Mitut vesiniku isotoopi tuntakse?
2. Millised vesiniku isotoobid on stabiilsed, millised radioaktiivsed?
3. Mida nimetatakse raskeks veeks? Kuidas seda saadakse?

§ 89. Vesinikperoksiid. Peale vee moodustab hapnik vesinikuga veel ühe ühendi — *vesinikperoksiidi* (H_2O_2). Vesinikperoksiidi molekulis on hapniku aatomid teineteisega seotud mittepolaarse sidemega, hapniku ja vesiniku aatomite vahel esineb aga polaarne side, kusjuures elektronid on nihutatud hapniku aatomi suunas:



Vesinikperoksiidil on nõrgad happelised omadused. Leelistega moodustab ta *peroksiide*, mida võib vaadelda kui vesinikperoksiidi sooli. Näiteks:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows \underset{\text{baarium-peroksiid}}{BaO_2} + 2H_2O$$

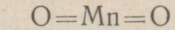
Peroksiidide molekulide struktuur erineb oksiidide struktuurist rühmituse

$$-O-O-$$

poolest.

Nii näiteks on baariumperoksiidi (BaO_2) molekulis hapniku aatomid seotud teineteisega vahetult, samal ajal kui mangaandioksiidi MnO_2 molekulis hapniku aatomid on seotud neljavalentse mangaani aatomi kaudu:

baariumperoksiid



mangaandioksiid

Vesinikperoksiidi saadakse väävelhappe ja baariumperoksiidi vahelisel reaktsioonil:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Tööstuses toodetakse vesinikperoksiidi väävelhappe vesilahuse elektrolüüsil erilistes tingimustes. Anoodil eraldub hapniku asemel vesinikperoksiid.

Puhas vesinikperoksiid on värvuseta siirupitaoline vedelik, tihedusega 1,46 g/cm^3 (1,46 · 10^3 kg/m^3), mis temperatuuril 0,89° C tardub. Veega seguneb ta igas vahekorras. Vesinikperoksiid laguneb kergesti veeks ja hapnikuks:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

Vesinikperoksiidi vesilahused on küllaltki püsivad, tema lagunemist kiirendavad valgus, kuumutamine, eriti aga katalüsaatorid, nagu MnO_2 jt.

Vesinikperoksiid on tugev oksüdeerija. Kaaliumjodiidi oksüdeerumisel eraldub vaba jood:

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH$$

$$2I^- - 2e = I_2$$

$$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$$

Tugevamate oksüdeerijatega reageerides võib vesinikperoksiid ilmutada redutseerimisvõimet. Nii näiteks vaba kloor redutseerub kloriidioonideks:

$$H_2O_2 + Cl_2 = 2HCl + O_2$$

$$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$$

$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

Vesinikperoksiidi kasutatakse raketitehnikas, samuti ka villa, siidi, naha jne. pleegitamisel.

Küsimused ja harjutused.

1. Millised on vesinikperoksiidi keemilised omadused?
2. Milliseid ühendeid nimetatakse peroksiidideks?
3. Koostada vesinikperoksiidi ja leelise vahelise reaktsiooni võrrand.

Pea-alarühm

I rühma pea-alarühma elemente nimetatakse *leelismetallideks*, kuna naatrium- ja kaaliumhüdroksiid on iidsest ajast tuntud leeliste nime all. Leelismetallide aatomite välise energianivoo *s*-alanivoos on üks elektron (vt. tabel 13). Eelviimane energianivoo on analoogiline väärisgaasi stabiilse elektronkonfiguratsiooniga — s^2p^6 (liitiumil s^2). Seetõttu loovutavad vaadeldava alarühma elemendid kergesti elektroni ning muutuvad ühe positiivse laenguga iooniks.

Leelismetallide ionisatsioonienergia on väiksem kui teistel metallidel. Et üleminekul liitiumilt frantsiumile suureneb energianivoode arv ja aatomi raadius, siis väheneb ionisatsioonienergia ning suureneb metalli võime elektroni loovutada. Ühtlasi tugevnevad metalli redutseerivad omadused.

Tabel 13

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Liitium	Li	3	$1s^2\underline{2s^1}$
Naatrium	Na	11	$\ldots 2s^2 2p^6 \underline{3s^1}$
Kaalium	K	19	$\ldots 3s^2 3p^6 \underline{4s^1}$
Rubiidium	Rb	37	$\ldots 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{5s^1}$
Tseesium	Cs	55	$\ldots 4d^{10} 5s^2 5p^6 \underline{6s^1}$
Frantsium	Fr	87	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 \underline{7s^1}$

§ 90. Leelismetallid looduses. Leelismetallide saamine, omadused ja kasutamine. Leelismetalle leidub looduses eranditult ühenditena. Levinumate elementide hulka kuuluvad naatrium ja kaalium. Nende sisaldus maakoores on vastavalt 2,4 ja 2,35 massiprotsenti. Nad kuuluvad mitmesuguste mineraalide koostisse. Naatriumkloriid (NaCl) moodustab võimsaid kivisoolalademeid ning teda on rikkalikult merevees. Suured naatriumsulfaadi ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) varud leiduvad Kara-Bogazi lahes.

Suuri kaaliumisoolade lademeid esineb harva. Tähtsaim leiukoht on Solikamsk, kus kaalisoola varud ületavad kõikide välismaiste leiukohtade varud kokku.

Liitiumi, rubiidiumi ja tseesiumi leidub looduses tunduvalt vähem kui naatriumi ja kaaliumi. Alarühma viimane element — frantsium — moodustub aktiiniumi radioaktiivsel lagunemisel.

Liitiumi ja naatriumi saadakse nende metallide sulatatud kloriidide elektrolüüsil. Kaaliumi võib saada metallilise naatriumi reageerimisel sula kaaliumhüdroksiidiga (KOH):

$$KOH + Na \rightleftarrows K + NaOH$$

Leelismetalle iseloomustab madal sulamistemperatuur ja väike kõvadus. Neid võib noaga lõigata. Värske lõikepind on hõbedase läikega. Liitium, naatrium ja kaalium on veest kergemad.

Liitium kuulub mõnede sulamite koostisse. Naatriumi tarvitatakse paljude orgaaniliste ühendite sünteesil. Ta on lähteaineks naatriumperoksiidi (Na_2O_2) saamisel, samuti esineb ta kuullaagrite valmistamiseks tarvitatavate sulamite koostises. Teda kasutatakse ka mootorikütuse antidetonaatori — tetraetüülplii tootmisel. Kaaliumi, rubiidiumi ja tseesiumi kasutatakse fotoelementides, s. o. seadistes, mis vahenditult muudavad valgusenergia elektrienergiaks.

Leelismetallid on väga tugevad redutseerijad. Nad tõrjuvad vesiniku välja ka veest. Seejuures moodustub leelis:

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

Kaaliumi reageerimisel veega toimub eralduva vesiniku süttimine. Rubiidium ja tseesium reageerivad veega plahvatusega.

Leelismetallid ühinevad vesinikuga, moodustades hüdriide:

$$2K + H_2 = 2KH$$

Õhu käes liitium, naatrium ja kaalium oksüdeeruvad kergesti, rubiidium ja tseesium aga süttivad. Seepärast säilitatakse leelismetalle petrooleumis. Liitiumi põlemisel moodustub liitiumoksiid (Li_2O); teiste leelismetallide põlemisel aga tekivad vastavad peroksiidid, näiteks:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Naatriumperoksiidi kasutatakse mitmesuguste materjalide pleegitamiseks. Pleegitav toime põhineb asjaolul, et naatriumperoksiidi hüdrolüüsil

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

tekkiv vesinikperoksiid oksüdeerib värvaineid. Naatriumperoksiidi kasutatakse allveelaevades, kuna ta seob õhu süsinikdioksiidi, eraldades hapnikku:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

Leelismetallide hüdroksiididest on suurim tähtsus kaustilise sooda nime all tuntud naatriumhüdroksiidil (NaOH) ja kaaliumhüdroksiidil (KOH). Neid saadakse peamiselt NaCl ja KCl vesilahuste elektrolüüsil. Anoodil eraldub kloor, katoodil — vesinik, kuna lahuses moodustub leelis.

Naatrium- ja kaaliumhüdroksiidid on tahked hügroskoopsed ained. Nende lahustumisel vees eraldub suur hulk soojust. Kuna

neil on söövitav mõju nahale, riidele ja paberile, nimetati neid varem ka sööbeleelisteks.

Leelismetallide hüdroksiidid seovad õhu süsinikdioksiidi ning muutuvad karbonaatideks:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Naatriumhüdroksiidi kasutatakse nafta-, seebi-, paberitööstuses ja mujal.

Naatriumkloriidi kasutatakse keemiatööstuses sooda, kloori, soolhappe ja teiste keemiasaaduste valmistamisel.

Naatriumkarbonaat (sooda) — Na_2CO_3 — on keemiatööstuse tähtsamaid saadusi. Suurtes hulkades kasutatakse teda klaasi valmistamisel, tekstiilitööstuses, paberitööstuses, seebitööstuses ja teistes tööstusharudes, samuti ka vee pehmendamisel.

Tööstuses saadavat veevaba naatriumkarbonaati (Na_2CO_3) nitatakse *kaltsineeritud soodaks*. Naatriumvesinikkarbonaati nimetatakse *söögisoodaks* ja teda kasutatakse meditsiinis ning kondiitritööstuses.

Kaaliumkarbonaat (potas) — K_2CO_3 — kuulub taimede tuha koostisse. Kasutatakse spetsiaalse klaasi valmistamiseks.

Üle 90% kaevandatavatest kaaliumiühenditest läheb väetiseks.

M i n e r a a l v ä e t i s e d. Keemiatööstuse saadusi, mida viiakse mulda, et suurendada põllukultuuride saagikust, nimetatakse *mineraalväetisteks*. Meie maa keemiatööstuse arendamise plaanis on ette nähtud järsult suurendada mineraalväetiste ja teiste põllumajanduses vajalike kemikaalide tootmist. NLKP KK detsembripleenum (1963) püstitas ülesande — seitsme aasta jooksul (1964—1970. a.) tõsta teravilja toodang 14—16 miljardile puudale aastas. Selle ülesande täitmiseks peab mineraalväetiste tööstus 1970. aastaks toodangut suurendama 70—80 miljoni tonnini.

Tähtsamateks mineraalväetisteks on ühendid, mis sisaldavad lämmastikku, fosforit ja kaaliumi.

K a a l i u m v ä e t i s e d. Saagi koristamisel eemaldatakse mullast osa kaaliumi. Selle kao likvideerimiseks viiakse mulda kaaliumväetisi. Kaaliumväetisteks on mitmesugused looduslikud mineraalid, nagu sülviniit ($KCl \cdot NaCl$) ja kainiit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), samuti aga ka looduslike ühendite ümbertöötamisel saadud soolad. Tähtsaim põllumajanduses kasutatav kaaliumiühend on kaaliumkloriid, mida saadakse peamiselt Solikamski lademetest. Hinnaliseks kaaliumväetiseks on ka puu-, õlgede ja turbatuhk. Kaaliumi sisaldub nendes kuni 28%.

Küsimused.

1. Kas metallilist naatriumi ja kaaliumi võib saada nende soolade vesilahuste elektrolüüsil?
2. Missugused leelismetallide omadused iseloomustavad neid kui tüüpilisi metalle?
3. Mida nimetatakse a) naatriumperoksiidiks, b) naatriumhüdroksiidiks?

Kõrvalalarühm

Nagu leelismetallidelgi, on I rühma kõrvalalarühma (vase alarühma) elementide aatomi välise energianivoo *s*-alanivoos üks elektron. Eelviimane energianivoo on aga teistsuguse ehitusega. Leelismetallide eelviimane energianivoo koosneb 8 elektronist — s^2p^6, vase alarühma elementide aatomites aga 18 elektronist — $s^2p^6d^{10}$ (tabel 14).

Tabel 14

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Vask	Cu	29	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$
Hõbe	Ag	47	$\ldots\ldots 4s^24p^64d^{10}5s^1$
Kuld	Au	79	$\ldots 4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^1$

d-alanivoo elektronid võivad teatud tingimustes osa võtta keemilise sideme moodustamisest. Seetõttu vase alarühma elementidel esineb ka ühest kõrgem valents.

Vase alarühma elementide aatomiraadiused on tunduvalt väiksemad, ionisatsioonienergia aga suurem kui leelismetallidel (tabel 15). Seetõttu on vask, hõbe ja kuld leelismetallidest vähem aktiivsed.

Tabel 15

Element	Aatomi raadius Å	Ionisatsioonienergia		Leelismetallid	Aatomi raadius	Ionisatsioonienergia	
		kcal	kJ			kcal	kJ
Cu	1,28	177,6	744,1	K	2,38	99,2	415,6
Ag	1,44	172,9	724,5	Rb	2,51	96,9	406,0
Au	1,44	212,2	889,1	Cs	2,70	89,9	376,9

§ 91. Vask. Kuigi vaske leidub looduses ka ehedalt, esineb ta peamiselt siiski ühendites. Tähtsaimateks vase mineraalideks on kalkopüriit ehk vaskrähk ($CuFeS_2$) ja kalkosiin ehk vaskläik (Cu_2S). Harvemini esineb mineraale kupriiti (Cu_2O) ja malahhiiti [$(CuOH)_2CO_3$]. Vaske leidub maakoores 0,1%. NSV Liidus asuvad vasemaakide leiukohad Uraalis, Kasahstanis, Altais, Armeenias ja mujal.

Vase sisaldus maakides ei ole tavaliselt suur. Seetõttu maagi ümbertöötamisel teda esmalt rikastatakse, s. t. suurendatakse vase protsentuaalset sisaldust maagist aheraine eemaldamise teel.

Oksiidsetest maakidest saadakse vaske maakide redutseerimisel söega:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

Kalkopüriidist vase saamisel viiakse algul läbi maagi osaline särdamine, et eemaldada osa väävlit vääveldioksiidina. Seejärel lisatakse maagile räbutekitajaid aineid, see on aineid, mis aherainetega (näiteks SiO_2) moodustavad kergesti sulavaid ühendeid — räbu. Maagi ja räbutekitajate segu sulatatakse spetsiaalsetes ahjudes. Lisandid ja osa rauda läheb räbu koostisse, ahju põhja aga koguneb toorsulam, mis koosneb peamiselt vask(I)sulfiidist (Cu_2S) ja raud(II)sulfiidist (FeS).

Vase edasine vabastamine lisanditest toimub konverterites. Konverteris asuvast toorsulamist puhutakse läbi õhku. Konverteris kulgevaid protsesse võib väljendada võrranditega:

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$

FeO, reageerides ränidioksiidiga, läheb üle räbu koostisse:

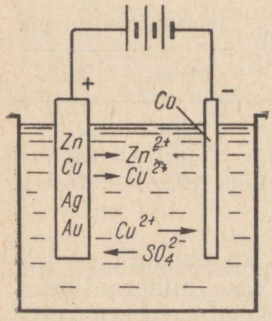
$$2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$$

Räbukihi all moodustub vaba vask:

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

Sellisel meetodil saadud nn. toorvask sisaldab 98—99,5% Cu.

Toorvase edasiseks puhastamiseks ehk rafineerimiseks sulatatakse ta õhuvoolus. Seejuures suurem osa lisanditest oksüdeerub ja tõuseb räbuna metalli pinnale. Saadud vask sisaldab 99,1—99,7% Cu.



Joon. 83. Vase elektrolüütilise rafineerimise skeem.

Väga puhta vase saamiseks viiakse pärast rafineerimist läbi elektrolüüs. Anoodid, milleks on toorvasest plaadid, asetatakse vasksulfaati sisaldavasse vanni. Katoodiks on puhta vase plaadid (joon. 83). Elektrolüüsi käigus anood lahustub ja katoodil eraldub puhas vask.

Vasest aktiivsemate metallide lisandid lähevad ioonidena lahusesse, ülejäänud lisandid aga setivad vanni põhja sademena, mida nimetatakse anoodimudaks. Anoodimudast toodetakse hõbedat ja kulda.

Vask on punaka värvusega, sitke, sepistatav, kergesti õhukeseks plekiks valtsitav ja traadiks venitatav metall. Ta on hea soojus- ja elektrijuht. Vase tihedus on 8,9 g/cm³ ($8{,}9 \cdot 10^3$ kg/m³); sulamistemperatuur 1083 °C.

Kuivas õhus vask peaaegu ei muutu, niiskes õhus aga kattub vase pind rohelise vaskhüdroksiidkarbonaadi kihiga:

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = (CuOH)_2CO_3$$

Tavalistes tingimustes õhu käes, aga samuti vees ja merevees vask märgatavalt ei korrodeeru. Seepärast võib teda kasutada ilma korrosioonivastaste vahenditeta. Märgatavalt suureneb korrosiooni kiirus metalli kiirel liikumisel merevees.

Lahjendatud sool- ja väävelhappega reageerib vask ainult oksüdeerijate (näiteks hapniku) juuresolekul:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

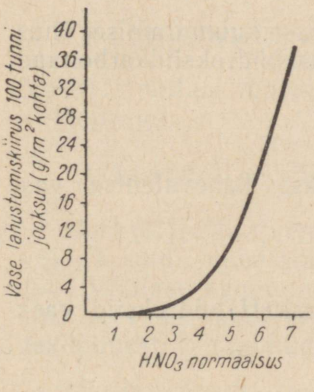
Külmas lahjendatud leeliselahuses vask ei korrodeeru, ammoniaagi vesilahuses korrodeerub ta aga kiiresti. Seejuures moodustub vase lahustuv kompleksühend. Vask reageerib niiske klooriga juba tavalisel temperatuuril. Eriti kergesti ühineb vask väävliga, reageerib lämmastikhappega ning kuuma kontsentreeritud väävelhappega.

Vase reaktsiooni kontsentreeritud lämmastikhappega võib väljendada võrrandiga

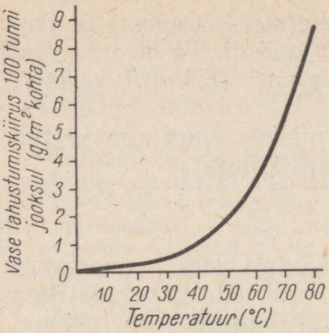
$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Vase lahustumiskiiruse sõltuvus lämmastikhappe kontsentratsioonist ja temperatuurist on esitatud joonistel 84 ja 85.

Vaske kasutatakse rahvamajanduses laialdaselt. Väga palju kulub puhast vaske elektrijuhtmete ja -kaablite tootmiseks, samuti ka mitmesuguste sulamite valmistamiseks. Tähtsaimad sulamid on



Joon. 84. Vase lahustumiskiiruse sõltuvus lämmastikhappe kontsentratsioonist.



Joon. 85. Vase lahustumiskiiruse sõltuvus temperatuurist 3 *N* lämmastikhappes.

pronksid (vase ja tina sulamid), messingid (vase ja tsingi sulamid), melhior (vase ja nikli sulam) jt.

Vask kuulub *mikroelementide* hulka. Mikroelementideks nimetatakse keemilisi elemente, mille sisaldus taimede, loomade ja inimese organismis on väike. Mikroelementidel on määratu suur tähtsus organismi normaalses elutegevuses. Vase, boori, mangaani, tsingi, koobalti ja molübdeeni ühendid tõstavad põllumajanduslike kultuuride saagikust ja tugevdavad organismide vastupanuvõimet mitmetele haigustele.

Taimesaakide tõstmise eesmärgil mulda viidavaid mikroelemente sisaldavaid ühendeid nimetatakse *mikroväetisteks*.

Õhu käes kuumutamisel vask oksüdeerub mustaks vask(II)-oksiidiks (CuO), mis kõrgemal temperatuuril muutub punaseks vask(I)oksiidiks (Cu_2O):

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2$$

Vask(I)kloriidi (CuCl) saadakse vask(II)kloriidi ($CuCl_2$) lahuse keetmisel metallilise vasega kontsentreeritud soolhappe juuresolekul:

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

Vask(II)oksiidi (CuO) ei saada ainult vase kuumutamisel õhus, vaid ka mõnede vase soolade, näiteks vaskhüdroksiidkarbonaadi kuumutamisel:

$$(CuOH)_2CO_3 = 2CuO + CO_2 + H_2O$$

Vask(II)hüdroksiid [$Cu(OH)_2$] saadakse kahevalentse vase soola ja leelise vahelisel reaktsioonil:

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

Juba nõrgal kuumutamisel laguneb vask(II)hüdroksiid vask-(II)oksiidiks ja veeks:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Vask(II)hüdroksiid on väga nõrkade aluseliste omadustega, helesinise värvusega, vees lahustumatu aine. Kuuma kontsentreeritud leeliselahuse liias $Cu(OH)_2$ lahustub. Seejuures moodustub vaskhappe sool — kupraat(II):

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{naatrium-kupraat(II)}}{Na_2CuO_2} + 2H_2O$$

Kupraadid on püsivad vaid leeliste kontsentreeritud lahustes, lahuste lahjendamisel eraldub $Cu(OH)_2$:

$$Na_2CuO_2 + 2H_2O = \downarrow Cu(OH)_2 + 2NaOH$$

Seega väljenduvad vask(II)hüdroksiidi happelised omadused nõrgalt.

Oksüdeerijate, näiteks vesinikperoksiidi juuresolekul muutub kupraat(II) oksiidiks Cu_2O_3:

$$2Na_2CuO_2 + H_2O_2 + H_2O = Cu_2O_3 + 4NaOH$$

Kontsentreeritud leelistega reageerides muutub Cu_2O_3 ebapüsivaks ühendiks, kupraat(III)-ks:

$$Cu_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3CuO_3 + 3H_2O$$

Vase valents ühendites on 1+, 2+ ja 3+.

Praktiline tähtsus on peamiselt kahevalentse vase ühenditel, kõige rohkem just vask(II)sulfaadil. Viimast saadakse, kui toimitakse vase jäätmetele

a) kuuma lahjendatud väävelhappega õhu juuresolekul:

$$2Cu + O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2H_2O$$

b) kuuma kontsentreeritud väävelhappega:

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

Vask(II)sulfaat moodustub ka vask(II)oksiidi reageerimisel väävelhappega:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Vask(II)sulfaat eraldub lahustest kristallhüdraadina $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, mida nimetatakse vask(II)sulfaat-5-veeks ehk *vaskvitrioliks*. Viimase kuumutamisel tekib vesi ja valge värvusega pulbriline veevaba vask(II)sulfaat. Veevaba soola reageerimisel veega tekib uuesti kristallhüdraat:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Vaskvitrioli kasutatakse värvide valmistamisel, seemnete puhtimisel ja mujal.

Kõik vase soolad on mürgised.

Nii ühevalentsel kui ka kahevalentsel vasel on omadus moodustada kompleksioone. Näiteks kui $Cu(OH)_2$ reageerib ammoniaagiga, saadakse kompleksioone $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ sisaldav tumesinine lahus:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Küsimused.

1. Millega seletada vase alarühma elementide omaduste erinevust võrreldes leelismetallidega?
2. Milliseid oksiide moodustab vask?
3. Milliste omadustega on vask(II)hüdroksiid?

§ 92. Kompleksühendid. Sideme iseloomu järgi jagatakse liitained kahte suurde rühma. Ühe rühma moodustavad liitained, mis on tekkinud elektrovalentse või kovalentse sideme abil, nagu näiteks NaCl ja NH_3. Need on küllastatud valentsiga ühendid. Teise rühma moodustavad liitained, milles aatomid või aatomite rühmad on ühinenud valents- ja koordinatiivse sidemega. Neid aineid nimetatakse *kompleksühenditeks.*

Ühendi $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ moodustumisel ühinevad ammoniaagi molekulid Cu^{2+}-ioonidega koordinatiivse sidemega, kompleks-katioon $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ühineb SO_4^{2-}-anioonidega aga elektrovalentse (ioonilise) sideme abil.

Tüüpiliste oma rühma esindajate kõrval leidub ka palju vahepealseid ühendeid. Kahte soola sisaldava lahuse kristallisatsioonil moodustub kaksiksool, mille koostisse kuuluvad kahe metalli katioonid ja ühe happe anioonid. Selliseks ühendiks on $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Kaksiksoolad dissotsieeruvad kõikideks soola koostisse kuuluvateks ioonideks:

$$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Tüüpiliste kompleksühendite dissotsiatsiooni tulemusena saadakse liitioonid. Kaaliumtsüaniidi (KCN) reageerimisel raud(II)-tsüaniidiga $[Fe(CN)_2]$ moodustub uus ühend — $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$4KCN + Fe(CN)_2 = K_4[Fe(CN)_6]$$

Tekkinud kompleksühendi $K_4[Fe(CN)_6]$ dissotsieerumisel vesilahuses tekivad kompleksanioonid $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

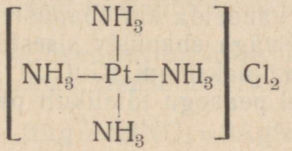
$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Kompleksiooni koostisse võivad kuuluda mitte ainult ioonid, vaid ka elektroneutraalsed molekulid, nagu NH_3, H_2O ja teised. Sellisel juhul moodustub kompleksikatioon, näiteks $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Kompleksühendite valemites asetatakse kompleksioon nurksulgudesse, et teda eraldada teistest ioonidest, näiteks $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $Na_2[SiF_6]$.

Iooni, mille ümber kompleksühendis on koordineerunud teatud arv vastupidiselt laetud ioone või elektroneutraalseid osakesi, nimetatakse *kompleksimoodustajaks*. Ühendis $K_4[Fe(CN)_6]$ on kompleksimoodustajaks Fe^{3+}-ioon, ühendis $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ aga Cu^{2+}-ioon.

Ioone või molekule, mis on otseselt seotud kompleksimoodustajaga, nimetatakse *ligandideks*. Ligandid moodustavad ühendi koordinatsioonilise *sisesfääri*. Ülejäänud ioonid, mis ei mahu sisesfääri, asetsevad kompleksimoodustajast kaugemal, moodustades koordinatsioonilise *välissfääri*. Näiteks



Tuntakse kompleksühendeid, mille sisesfääris esinevad nii ioonid kui ka elektroneutraalsed molekulid. Nii koosneb kompleksühendi $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ sisesfäär viiest NH_3 molekulist ja ühest Cl^--ioonist. Kõik ligandid on vahetult seotud kompleksimoodustaja Cr^{3+}-iooniga.

Ligandide üldarvu, mis on koordineerunud kompleksimoodustaja ümber, nimetatakse selle kompleksühendi *koordinatsiooniarvuks*. Kõige sagedamini esineb koordinatsiooniarv 6 ja 4, harvemini 2. On tuntud kompleksühendid, mille koordinatsiooniarv on 8 või isegi suurem.

Kompleksiooni laeng on arvuliselt võrdne kompleksimoodustaja iooni ja ligandide laengu algebralise summaga. Kompleksühendi $K_2[PtCl_6]$ kompleksioon on negatiivselt kahevalentne, seetõttu koosneb välissfäär positiivselt laetud ühevalentsetest kaaliumioonidest. Ühendis $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ on kompleksioon positiivselt kahevalentne. Seetõttu koosneb välissfäär kahest negatiivselt ühevalentsest kloriidioonist.

Mõnel kompleksühendil välissfäär üldse puudub, nagu ühendil $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. See ühend on mitteelektrolüüt ega dissotsieeru lahuses ioonideks.

Erinevatel kompleksioonidel on erinev püsivus. Ioon $[PtCl_6]^{2-}$ on püsiv ja praktiliselt dissotsieerumata. Seega ei esine lahuses ei Pt^{4+}- ega ka Cl^--ioone. Ioon $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ on vähem püsiv ja osaliselt dissotsieerub lahuses Cd^{2+}-ioonideks ja ammoniaagi molekulideks:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$$

Kompleksiooni dissotsiatsioonikonstanti

$$K = \frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4{}^{2+}]^1}$$

nimetatakse *ebapüsivuskonstandiks*. Mida väiksem on ebapüsivuskonstandi arvuline väärtus, seda püsivam on kompleksioon, ja vastupidi.

Suure ebapüsivuskonstandi arvulise väärtusega ja järelikult vähepüsiva sisesfääriga kompleksühendid on omadustelt lähedased kaksiksooladele. Seega pole teravat piiri kompleksühendite ja kaksiksoolade vahel ning viimaseid võib vaadelda kui ebapüsivaid kompleksühendeid. Ühendil $K_2[CuCl_4]$ on väga ebapüsiv sisesfäär, lahjendatud vesilahustes on tasakaal kompleksiooni $[CuCl_4]^{2-}$ ja elementaarsete ioonide Cu^{2+} ja Cl^- vahel peaaegu täielikult paremale nihutatud:

$$[CuCl_4]^{2-} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4Cl^-$$

Selle soola koostist väljendatakse valemiga $CuCl_2 \cdot 2KCl$.

Küsimused ja harjutused.

1. Mida nimetatakse a) kompleksühendi sisesfääriks, b) välissfääriks?
2. Mida nimetatakse ligandideks?
3. Mida nimetatakse kompleksimoodustaja koordinatsiooniarvuks?
4. Määrata kompleksimoodustaja valents ja koordinatsiooniarv järgmistes komplekssoolades: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K[Pt(NH_3)_6Cl_3]$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$.
5. Teades, et kompleksimoodustajateks on ioonid Ag^+, Co^{3+}, Fe^{2+}, määrata laengu märk ja suurus järgmistel kompleksioonidel: $[Ag(CN)_2]$; $[Co(NH_3)_6]$; $[Fe(CN)_6]$.

§ 93. Hõbe. Looduses leidub hõbedat nii ehedalt kui ka ühenditena. Tähtsaim looduslik ühend on hõbeläik ehk argentiit Ag_2S. Hõbe esineb lisandina ka vase-, plii- ja teistes maakides. Üheks hõbeda tootmise meetodiks on peenestatud hõbedamaagi töötle-

[1] Kui kompleksiooni laeng on asetatud nurksulgudesse, siis sulud tähendavad üheaegselt ka kompleksiooni tasakaalukontsentratsiooni lahuses, s. t.

$$[Cd(NH_3)_4^{2+}] \equiv [[Cd(NH_3)_4]^{2+}]$$

mine naatriumtsüaniidi lahusega, mille tulemusena moodustub vees lahustuv hõbeda kompleksool $Na[Ag(CN)_2]$:

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

Saadud lahusest hõbe sadestatakse tsingiga:

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$

Puhas hõbe on valge värvusega pehme metall tihedusega 10,5 g/cm³ ($10{,}5 \cdot 10^3$ kg/m³); sulab temperatuuril 960,5 °C. Ta juhib metallidest kõige paremini soojust ja elektrit. Suure pehmuse tõttu kasutatakse hõbedat peamiselt sulamina, mis koosneb 87,5% hõbedast ja 12,5% vasest (proov 875).

Hõbe ei oksüdeeru õhus ei tavalisel temperatuuril ega ka kuumutamisel. Sageli täheldatava hõbeesemete mustumise põhjuseks on musta hõbesulfiidi Ag_2S moodustumine õhus leiduva divesiniksulfiidi (väävelvesiniku), samuti ka väävliühendeid sisaldavate toiduainete mõjul:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Ühendites on hõbe ühevalentne. Lahustub lämmastikhappes ja kuumas kontsentreeritud väävelhappes:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Leeliste toimel hõbedasoola lahustele ei moodustu hüdroksiid AgOH, vaid oksiid Ag_2O, sest AgOH kui ebapüsiv ühend laguneb hõbeoksiidiks ja veeks:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

Ioonvõrrandina:

$$2Ag^+ + 2OH^- = Ag_2O + H_2O$$

Hõbeda sooladest on suurim tähtsus hõbenitraadil $AgNO_3$, mida kasutatakse peeglitööstuses, galvanotehnikas ning lähteainena teiste hõbedaühendite valmistamisel.

Hõbebromiid kuulub fotoplaatide, filmilindi ja fotopaberi valgustundliku kihi koostisse. Nende õhuke pinnakiht kujutab endast želatiini ja ülipeente AgBr kristallide emulsiooni (õigemini suspensiooni). Hõbebromiidi kasutamine fotograafias põhineb tema omadusel laguneda valguse käes, mille juures eraldub ülipeen metalliline hõbe:

$$2AgBr = 2Ag + Br_2$$

Lühiajalisel valgustamisel laguneb väga väike hulk AgBr hõbedaks ja broomiks. Hõbedat moodustub nii vähe, et see ei põhjusta fotoplaadi märgatavat tumenemist, kuid sisaldab fotografeeritava eseme *varjatud kujutise*. Plaadi asetamisel redutseerija lahusesse (ilmutisse) algab AgBr lagunemine eeskätt nendes kohtades, kus juba valgustamise mõjul on tekkinud hõbeda terakesi. Protsessi tulemusena saadakse *nähtav*, kuid *vastupidine kujutis*, s. o. negatiiv. Ilmutatud plaat on veelgi valgustundlik, sest ta sisaldab mittelagunenud hõbebromiidi. See eemaldatakse plaadi asetamisel *kinniti*, naatriumtiosulfaadi ($Na_2S_2O_3$) lahusesse. Hõbebromiidi eraldumine põhineb AgBr omadusel moodustada $Na_2S_2O_3$ lahusega vees lahustuv kompleksühend. Normaalse kujutise (positiivi) saamiseks paigutatakse negatiiv valgustundlikule, plaadiga analoogiliselt valmistatud paberile ja asetatakse lühikeseks ajaks valguse kätte. Seejärel positiiv *ilmutatakse* ja *kinnitatakse*.

Hõbedal on tugev kalduvus moodustada kompleksühendeid. Kui hõbenitraadi lahusele lisada liias kaaliumtsüaniidi, moodustub komplekssool $K[Ag(CN)_2]$. Reaktsioon kulgeb kahes staadiumis:

a) algul saadakse hõbetsüaniidi AgCN sade:

$$AgNO_3 + KCN = AgCN\downarrow + KNO_3$$

Iooniliselt:

$$Ag^+ + CN^- = AgCN\downarrow$$

b) seejärel AgCN reageerib kaaliumtsüaniidi liiaga ja moodustub lahustuv kompleksühend:

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2]$$

Iooniliselt: $AgCN + CN^- = [Ag(CN)_2]^-$

Hõbeda tsüanokomplekse kasutatakse galvaanilisel hõbetamisel, sest sel meetodil saadakse ühtlane, õhuke ja tihe metallikiht.

Paljud raskesti lahustuvad hõbedaühendid lahustuvad ammoniaagi vesilahuses, moodustades kompleksühendeid, näiteks:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Iooniliselt kujul:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Küsimused.

1. Millega seletada hõbedast esemete mustumist õhu käes?
2. Mis moodustub hõbedasoola ja leelise vahelisel reaktsioonil?
3. Milline hõbebromiidi omadus võimaldab tema kasutamist fotograafias?
4. Millised reaktsioonid kulgevad hõbenitraadi reageerimisel kaaliumtsüaniidi liiaga?

§ 94. Kuld. Kuld esineb looduses peaaegu eranditult ehedana. NSV Liidus asuvad kulla leiukohad Uraalis ja Siberis.

Puhas kuld on pehme, helekollase värvusega metall; tihedus 19,3 g/cm^3 (19,3 · 10^3 kg/m^3); sulab temperatuuril 1063 °C. Kuld on sepistatav ja plastiline, temast saab valmistada 10^{-4} mm (0,1 μm) paksusi lehekesi.

Kulda kasutatakse sulamites, tavaliselt koos vase, hõbeda ja plaatinaga. Mitmesuguseid kuldesemeid valmistatakse harilikult kulla ja vase sulamist, mis sisaldab 58,3% kulda (proov 583). See sulam on kõvem kui puhas kuld.

Kuld on üks väiksema aktiivsusega metallidest; hapnikuga ta ei ühine isegi kõrgel temperatuuril. Normaalpotentsiaalide reas asub ta viimasel kohal. Kuld lahustub kuningvees, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest. Kulla reageerimist kuningveega võib väljendada järgmise võrrandiga:

$$Au + HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Kullal (nagu teistelgi vase alarühma elementidel) on tugev kalduvus moodustada kompleksühendeid. Nagu näha eespool toodud reaktsioonivõrrandist, moodustub kulla lahustumisel kuningvees kompleksne tetraklorokuldhape H[AuCl$_4$].

Kuld lahustub kaalium- ja naatriumtsüaniidi lahuses hapniku juuresolekul ning kloorivees. Kulla omadusel lahustuda KCN (NaCN) lahustes põhineb kulla eraldamine maakidest. Kulla ja naatriumtsüaniidi vahelist reaktsiooni võib väljendada võrrandiga

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Lahustuva kompleksühendi Na[Au(CN)$_2$] saab kergesti aherainest eraldada. Kulla eraldamiseks kasutatakse tavaliselt tsinki:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = 2Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$

Kuld on ühendites ühe- ja kolmevalentne. Püsivamad ja iseloomulikumad on kolmevalentse kulla ühendid. Kõik kulla ühendid lagunevad kuumutamisel. Seejuures eraldub vaba kuld.

Küsimused.

1. Mida nimetatakse kuldesemete prooviks?
2. Milles kuld lahustub? Koostada kulla lahustumise reaktsiooni võrrand.
3. Milline on kulla valents ühendites?

XII PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI TEINE RÜHM

Pea-alarühm

II rühma pea-alarühma elementide aatomite välise energianivoo *s*-alanivoos on kaks elektroni; eelviimane energianivoo sisaldab kaheksa elektroni — s^2p^6. Berülliumi aatomi eelviimane energianivoo sisaldab kaks elektroni — s^2 (tabel 16).

Tabel 16

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Berüllium	Be	4	$1s^2\underline{2s^2}$
Magneesium	Mg	12	$\ldots\underline{2s^2}2p^6\underline{3s^2}$
Kaltsium	Ca	20	$\ldots 3s^2 3p^6\underline{4s^2}$
Strontsium	Sr	38	$\ldots 3d^{10}4s^2 4p^6\underline{5s^2}$
Baarium	Ba	56	$\ldots 4d^{10}\underline{5s^2}5p^6\underline{6s^2}$
Raadium	Ra	88	$\ldots 4f^{14}5s^2 5p^6 5d^{10}6s^2 6p^6\underline{7s^2}$

Kõik alarühma elemendid on metallid, nende aatomid loovutavad kergesti oma valentselektronid ja muutuvad kahevalentseteks ioonideks. Alarühma piirides järjenumbri suurenedes kasvab aatomi raadius ning järelikult ka elektronide loovutamise võime.

§ 95. Berüllium ja magneesium. Tähtsaimaks berülliumi mineraaliks on berüll $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Magneesiumi leidub looduses peamiselt mineraalide dolomiidi ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), magnesiidi ($MgCO_3$) ja karnalliidi ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) koostises. Suurimad karnalliidi leiukohad asuvad Solikamskis. Magneesiumi ühendeid leidub ka merevees.

Metallilist berülliumi saadakse berülliumkloriidi ja naatriumkloriidi sulatatud segu elektrolüüsil; magneesiumi toodetakse veevaba sulatatud karnalliidi elektrolüüsil.

Berüllium on väga kõva, valge värvusega kerge metall, mille tihedus on 1,85 g/cm^3 ($1{,}85 \cdot 10^3$ kg/m^3) ja mis sulab temperatuuril

1285 °C. Magneesium on hõbevalge metall, berülliumist tunduvalt pehmem, tihedus 1,74 g/cm³ ($1{,}74 \cdot 10^3$ kg/m³). Sulab temperatuuril 651 °C.

Berüllium ja magneesium on õhu käes püsivad, sest nad kattuvad õhukese oksiidikihiga, mis kaitseb neid edasise oksüdeerumise eest. Kuumutamisel magneesium süttib ja põleb ereda leegiga, moodustades magneesiumoksiidi (MgO). Keetmisel tõrjub magneesium veest aeglaselt välja vesiniku, pulbriline magneesium aga reageerib sooja veega. Mõlemad metallid reageerivad hapetega. Berüllium lahustub ka leelistes, moodustades sooli — *berüllaate*. Berülliumi reageerimisel naatriumhüdroksiidiga moodustub naatriumberüllaat:

$$Be + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2$$

Berülliumi ja magneesiumi kasutatakse peamiselt mitmesuguste sulamite valmistamiseks. Suur tähtsus on berülliumpronksidel — sulamitel, mis sisaldavad ligikaudu 98% vaske ja 2% berülliumi. Suure tugevuse ja elastsuse tõttu kasutatakse berülliumpronkse kõrgekvaliteediliste vedrude valmistamiseks. Magneesium on kergete sulamite põhikomponendiks. Heade mehaaniliste omaduste ja väikese tiheduse tõttu kasutatakse magneesiumisulameid lennuki- ja autotööstuses.

Berüllium ja magneesium moodustavad ühendeid halogeenide, hapniku, väävli ja lämmastikuga. Nende metallide oksiidid on raskesti sulavad, valge värvusega ühendid. Berülliumoksiid moodustab veega hüdroksiidi $Be(OH)_2$, mis on vees peaaegu lahustumatu. $Be(OH)_2$ on amfoteerne, ta lahustub nii hapetes kui ka alustes. Berülliumhüdroksiidi ja leelise vahelisel reaktsioonil moodustub berüllaat:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2BeO_2 + 2H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$Be(OH)_2 + 2OH^- = BeO_2^{2-} + 2H_2O$$

Magneesiumhüdroksiidi saadakse leelise ja vees lahustuva magneesiumisoola reaktsioonil:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Suur praktiline tähtsus on magneesiumi looduslikel ühendeitel — asbestil ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ja talgil ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$). Tööstuses kasutatakse ka magneesiumhüdroksiidkloriidi MgOHCl [1], mida tuntakse *magnesiaaltsemendi* nime all. Teda saadakse mag-

[1] Magneesiumhüdroksiidkloriidil on muutuv koostis $mMgO \cdot nMgCl_2 \cdot pH_2O$.

neesiumoksiidi ja magneesiumkloriidi kontsentreeritud lahuse vahelisel reaktsioonil:

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgOHCl$$

Magnesiaaltsementi kasutatakse ehitusmaterjalide *ksüloliidi* ja *fibroliidi* tootmisel, veskikivide ja luiskude valmistamisel. Magnesiiti ja dolomiiti kasutatakse tulekindlate materjalide valmistamiseks.

Küsimused.

1. Milles lahustub: a) magneesium, b) berüllium?
2. Milliste omadustega — aluseliste või amfoteersetega — on berülliumhüdrcksiid ja magneesiumhüdroksiid?
3. Mida nimetatakse magnesiaaltsemendiks?

§ 96. Kaltsiumi alarühm. Selle alarühma elemente — kaltsiumi, strontsiumi ja baariumi — nimetatakse *leelismuldmetallideks*. Nimetuse teke on seotud asjaoluga, et nende elementide oksiidid (varem nimetati neid «muldadeks») moodustavad veega reageerides leelise. Leelismuldmetalle leidub looduses liitsilikaatidena, aga ka karbonaatidena, sulfaatidena ning teiste sooladena.

Lubjakivi, kriit ja marmor kujutavad enesest kaltsiumkarbonaati $CaCO_3$. Kaltsiumsulfaati leidub looduses kipsina $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ja veevaba soolana $CaSO_4$ (anhüdriit). Kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$ kuulub fosforiitide ja apatiitide koostisse, baariumsulfaat esineb looduses mineraal raskepaona.

Praktiline tähtsus on kaltsiumil ja baariumil. Need metallid kuuluvad laagrite valmistamiseks kasutatava sulami koostisse. Kaltsium ja baarium on hõbevalged kerged metallid, mis õhus kergesti oksüdeeruvad. Kaltsium sulab temperatuuril 850 °C, tema tihedus on 1,55 g/cm³ ($1{,}55 \cdot 10^3$ kg/m³); baarium sulab temperatuuril 704 °C, tihedus on 3,5 g/cm³ ($3{,}5 \cdot 10^3$ kg/m³).

Metallilist kaltsiumi saadakse sula kaltsiumkloriidi elektrolüüsil, baariumi tema oksiidi redutseerimisel alumiiniumiga:

$$4BaO + 2Al = BaO \cdot Al_2O_3 + 3Ba$$

Leelismuldmetallid on tugevad redutseerijad. Nad ühinevad hapnikuga, halogeenidega, kuumutamisel lämmastiku ja süsinikuga, tõrjuvad veest välja vesiniku:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Leelismuldmetallid moodustavad hüdriide, mis reageerivad energiliselt veega, eraldades vesinikku:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Sellel reaktsioonil põhineb kaltsiumhüdriidi (*hüdroliidi*) kasutamine vesiniku saamiseks välitingimustes.

Leelismuldmetallide oksiidid on valged, raskesti sulavad ained, mis veega energiliselt reageerides moodustavad hüdroksiide. Leelismuldmetallide hüdroksiidid on tugevad alused, kusjuures nende lahustuvus suureneb leelismuldmetalli järjenumbri suurenedes.

Suurim praktiline tähtsus on kaltsiumoksiidil, mida tehnikas nimetatakse tavaliselt *kustutamata* ehk *põletatud lubjaks*. Teda saadakse lubjakivi põletamisel nn. šahtahjudes (joon. 86) või pöörlevates ahjudes. Kaltsiumkarbonaat laguneb hõõgutamisel süsinikdioksiidiks ja kaltsiumoksiidiks:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 - 43 \text{ kcal (ehk } -180{,}2 \text{ kJ)}$$

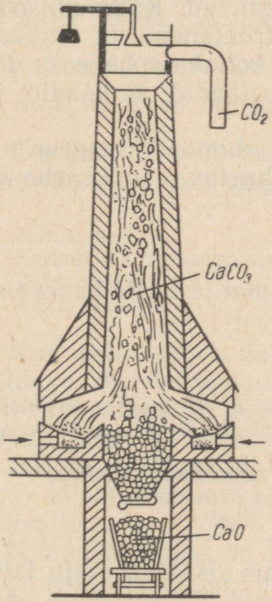
Kaltsiumkarbonaadi lagunemine on pöörduv protsess. Tasakaalu nihutamiseks CaO tekke suunas viiakse põletamine läbi temperatuuril 1000—1200 °C süsinikdioksiidi eraldamisega.

Kaltsiumkarbonaadi termiline dissotsiatsioon on näidatud joonisel 87.

Kaltsiumoksiidi ja vee vahelisel reaktsioonil moodustub *kustutatud lubi* $Ca(OH)_2$. Lubja kustutamise protsess kulgeb suure hulga soojuse eraldumisega:

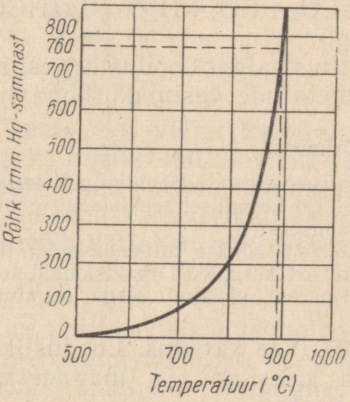
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16 \text{ kcal (ehk } +67 \text{ kJ)}$$

Kustutatud lupja koos liiva ja veega tarvitatakse laialdaselt ehitustehnikas sideainena tellistest ja kividest seinte ladumisel.



Joon. 86. Lubjapõletamise šahtahju skeem.

Joon. 87. Kaltsiumkarbonaadi termiline dissotsiatsioon.



Lupja kasutatakse keemiatööstuses, põllumajanduses, vee puhastamisel, silikaatsete materjalide saamiseks autoklaavides ning mitmesuguste ehitusdetailide valmistamiseks.

Lubja kui sideaine omadusi võib seletada tema kivistumisega. See toimub kaltsiumhüdroksiidi järkjärgulise kristallisatsiooni ja õhu süsihappegaasi mõjul kaltsiumkarbonaadiks ülemineku tõttu:

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

Liiva ja lubja vahelisel reaktsioonil aga moodustub erakordselt tugev kaltsiumsilikaat $CaSiO_3$:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + H_2O$$

See reaktsioon kulgeb väga aeglaselt. Et mõlema protsessi tulemusena eraldub vesi, siis on uued hooned kaua niisked.

Teine sideainena kasutatav kaltsiumi ühend on *põletatud kips* ehk *alabaster* $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Teda saadakse loodusliku kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kuumutamisel 150—180 °C. Veega vedelaks taignaks segatuna tahkub põletatud kips üsna kiiresti, muutudes taas harilikuks kipsiks $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Põletatud kipsi kasutatakse nii krohvimistöödel kui ka ehitusdetailide ja -konstruktsioonide tootmisel. Koos asbesti ja teiste ainetega kasutatakse teda soojust isoleerivate materjalide valmistamisel.

Leelismuldmetallid moodustavad palju mitmesuguseid sooli. Kloriidid ja nitraadid on vees hästi lahustuvad. Kaltsiumisoolad värvivad põleti leegi telliskivipunaseks, strontsiumi- ja raadiumisoolad karmiinpunaseks, baariumisoolad kollakasroheliseks. Raskesti lahustuvad on leelismuldmetallide fosfaadid, silikaadid, sulfaadid, karbonaadid jt.

Raskesti lahustuva leelismuldmetalli karbonaadi reageerimisel vee ja süsinikdioksiidiga moodustub vees lahustuv vesinikkarbonaat:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Seetõttu sisaldab looduslik vesi alati kaltsiumi ja teiste kahevalentsete metallide vesinikkarbonaate.

Küsimused.

1. Millise võrrandi järgi kulgeb leelismuldmetalli ja vee vaheline reaktsioon?
2. Millisel keemilisel reaktsioonil põhineb kaltsiumhüdriidi kasutamine vesiniku saamiseks?
3. Kuidas saadakse kaltsiumoksiidi? Kuidas teda nimetatakse tehnikas?
4. Millised keemilised reaktsioonid toimuvad lubja kivistumisel?
5. Mispärast kivistub veega segatud põletatud kips?

§ 97. Vee karedus. Looduslikku vett, mis sisaldab palju lahustunud kaltsiumi ja magneesiumi soolasid, nimetatakse *karedaks veeks.*

Eristatakse *karbonaatset karedust* ja *jääkkaredust*. Karbonaatset karedust nimetatakse veel *mööduvaks* ehk *kõrvaldatavaks kareduseks*. Karbonaatne karedus on tingitud peamiselt vees leiduvast kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadist, jääkkaredus aga nende metallide kloriididest ja sulfaatidest. Karbonaatse ja jääkkareduse summat nimetatakse vee *üldkareduseks*.

NSV Liidus väljendatakse vee karedust *ühes liitris vees sisalduvate* Ca^{2+}- *ja* Mg^{2+}-*ioonide milligrammekvivalentide summaga*.

Näide 1. Arvutada vee karbonaatne karedus, teades, et 200 cm^3 vees sisalduva kaltsiumvesinikkarbonaadi tiitrimiseks kulus 15,00 cm^3 0,1-normaalset soolhapet.

Lahendus.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$$

Kasutades valemit $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$ (§ 56), leiame kaltsiumvesinikkarbonaadi lahuse normaalse kontsentratsiooni, s. o. $Ca(HCO_3)_2$ grammekvivalentide või Ca^{2+} grammekvivalentide arvu ühes liitris vees.

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2} = \frac{15 \cdot 0{,}1}{200} = 0{,}0075$$

Järelikult ühes liitris vees sisaldub 0,0075 g-ekv ehk 7,5 mg-ekv Ca^{2+}-iooni. Vee karedus on 7,5 mg-ekv.

Näide 2. Leida kaltsiumvesinikkarbonaadi mass 100 liitris vees, teades, et selle soola poolt põhjustatud vee karedus on 5 mg-ekv.

Lahendus. $Ca(HCO_3)_2$ molekulmass on 162, järelikult on grammekvivalent 162 : 2 = 81 g ning milligrammekvivalent 81 mg. Et 100 liitris vees, mille karedus on 5 mg-ekv, sisaldub

$$5 \cdot 100 = 500 \text{ mg-ekv } Ca(HCO_3)_2,$$

siis soola mass on $500 \cdot 81 = 40500$ mg = 40,5 g.

Vee karedus võib kõikuda väga laiades piirides. Kareduse arvulise väärtuse alusel (mg-ekv/l) võib vett iseloomustada järgmiselt:

Pehme vesi	kuni 4
Keskmise karedusega vesi	4—8
Kare vesi	8—12
Väga kare vesi	üle 12

Kui aurukatlaid toidetakse pikema aja vältel kareda veega, kattuvad nende seinad järk-järgult tiheda katlakivikihiga. See vähendab tugevasti soojuse ülekannet katla seinte kaudu ja suurendab seega kütusekulu. 6 mm paksune katlakivikiht suurendab kütusekulu 50% võrra. Peale selle võib katlakivi põhjustada katla seinte ülekuumenemist. Viimane asjaolu aga võib esile kutsuda plahvatuse.

Kuna kare vesi on kõlbmatu ka paljude teiste tehnoloogiliste protsesside jaoks, siis on vajalik vee pehmendamine. Vee *pehmendamiseks* nimetatakse vee puhastamist kaltsiumi- ja magneesiumisooladest. Puhastamisel kasutatakse peamiselt keemilisi meeto-

deid, mis seisnevad kaltsium- ja magneesiumioonide sadestamises lahustumatute sooladena.

Kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaat esinevad lahuses vaid süsinikdioksiidi juuresolekul. Sellist lahust võib vaadelda tasakaalus oleva süsteemina:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Süsinikdioksiidi kontsentratsiooni vähenemisel muutub vesinikkarbonaat karbonaadiks. Kuna gaaside lahustuvus temperatuuri tõusmisel väheneb, siis kareda vee keetmisel eraldub süsinikdioksiid ning vesinikkarbonaat muutub vees lahustumatuks karbonaadiks:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Karbonaatset karedust võib kõrvaldada vee keetmisel. Praktikas aga kasutatakse tavaliselt keemilisi meetodeid, enamasti puhastamist kustutatud lubja ja soodaga. Lubi muudab kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadi vees lahustumatuks karbonaadiks:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Jääkkaredust saab kõrvaldada sooda lisamisega. Viimane sadestab kaltsium- ja magneesiumsulfaadi samuti karbonaadina:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Iga karedust põhjustava soola grammekvivalendi kohta tuleb lisada veele grammekvivalent soodat.

Näide. Arvutada, kui palju soodat (Na_2CO_3) on vaja lisada 1 m^3 veele, et kõrvaldada vee karedust, mis on võrdne 6 milligrammekvivalendiga?

Lahendus. 1 m^3 vett sisaldab $1000 \cdot 6 = 6000$ mg-ekv, s. o. 6 g-ekv karedust põhjustavaid sooli. Seega tuleb ka soodat lisada 6 g-ekv. Kuna sooda molekulmass on 106, siis grammekvivalent on $106 : 2 = 53$ g ja soodat tuleb lisada $6 \cdot 53 = 318$ g.

Väga sageli kasutatakse vee kareduse kõrvaldamiseks kationiitmeetodit. Ioniitmeetodi olemus on kirjeldatud § 155.

Et ära hoida katlakivi teket, lisatakse kateldesse aineid, mida nimetatakse *katlakivitõrjevahenditeks*. Nende toimel sadestatakse kaltsium- ja magneesiumioonid. Tekkiv sade on kateldest kergesti kõrvaldatav. Üheks selliseks aineks on naatriumfosfaat Na_3PO_4, mis kaltsiumi ja magneesiumi sooladega reageerides moodustab raskesti lahustuvad ühendid:

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$
$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

Küsimused ja ülesanded.

1. Millised soolad põhjustavad loodusliku vee karedust? Millist karedust nimetatakse karbonaatseks ja millist jääkkareduseks?

2. Millistes ühikutes väljendatakse vee karedust?
3. Arvutada vee karedus, kui 4 liitris vees sisaldub 1,296 g $Ca(HCO_3)_2$. (Vastus: 4 mg-ekv.)
4. Millised on vee kareduse kõrvaldamise meetodid?
5. Vee karedus on 3,5 mg-ekv. Kui palju soodat on vaja 3 m^3 vee pehmendamiseks? (Vastus: 556,5 g.)
6. Teades, et 1 m^3 vee kareduse kõrvaldamiseks kulub 424 g soodat, arvutada vee karedus. (Vastus: 8 mg-ekv.)

Kõrvalalarühm

II rühma kõrvalalarühma — tsingi alarühma elementide välises energianivoos on 2 elektroni — s^2, eelviimases energianivoos aga 18 elektroni — $s^2p^6d^{10}$ (tabel 17).

Kõrvalalarühma elemendid on vähem aktiivsed kui II rühma pea-alarühma metallid, oksüdeeruvad raskemini ega reageeri tavalisel temperatuuril veega.

Kõik vaadeldavad elemendid esinevad looduses peamiselt sulfiididena.

Tabel 17

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Tsink	Zn	30	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$
Kaadmium	Cd	48	$\ldots 4s^24p^64d^{10}5s^2$
Elavhõbe	Hg	80	$\ldots 4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^2$

§ 98. Tsink ja kaadmium. Tsinki leidub maakoores $2 \cdot 10^{-2}$%, kaadmiumi aga tunduvalt vähem, $1 \cdot 10^{-5}$%.

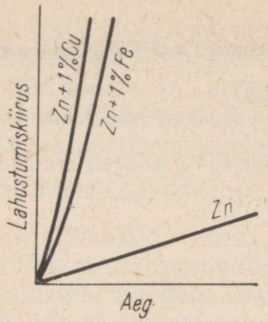
Tsingi saamiseks viiakse läbi loodusliku ZnS (tsinkläik) särdamine. Tekkiv oksiid redutseeritakse söega (§ 76). Teise meetodi järgi tsinkoksiid algul lahustatakse väävelhappes ning moodustunud tsinksulfaat elektrolüüsitakse.

Kaadmiumi saadakse tsingi tootmisel kõrvalproduktina.

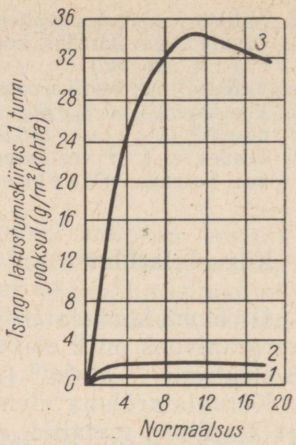
Tsink on sinakasvalge metall, mis sulab temperatuuril 419,5 °C ja mille tihedus on 7,14 g/cm^3 ($7{,}14 \cdot 10^3$ kg/m^3). Hõbevalge kaadmiumi tihedus on 8,65 g/cm^3 ($8{,}65 \cdot 10^3$ kg/m^3) ning ta sulab temperatuuril 320,8 °C.

Õhus kattuvad tsink ja kaadmium oksiidi- ja hüdroksiidikihiga, mis kaitseb neid edasise oksüdeerumise eest. Selle tõttu need metallid ei reageerigi veega.

Tehniline tsink ja kaadmium, mis sisaldavad vähem aktiivsete metallide lisandeid, reageerivad kergesti sool- ja väävelhappega. Lisandite mõju tsingi lahustumise kiirusele on toodud joonisel 88. Erinevalt kaadmiumist lahustub tsink ka leeliste lahustes (joon. 89), kusjuures moodustub tsinkhappe sool — tsinkaat (§ 77).



Joon. 88. Lisandite mõju tsingi lahustumiskiirusele väävelhappes.



Joon. 89. Tsingi lahustumiskiiruse sõltuvus NaOH kontsentratsioonist järgmistel temperatuuridel: *1* — 20° C, *2* — 60° C, *3* — 80° C.

Tsinki kasutatakse raua katmiseks, et vältida selle roostetamist (tsingitud raud), galvaanielementides, polügraafiatööstuses (klišeede valmistamisel), metallurgias kulla ja hõbeda eraldamiseks lahustest, samuti sulamite valmistamiseks. Kaadmiumi lisatakse vasele elektrijuhtmete valmistamisel ning ta kuulub sulami koostisse, mida kasutatakse raua katmiseks, et vältida viimase korrosiooni. Kaadmium leiab rakendust ka akumulaatorites. Kaasajal kasutatakse kaadmiumist vardaid aatomireaktorites tuumaprotsessi reguleerimisel.

Tsink ja kaadmium on ühendites positiivselt kahevalentsed. Kõrgemal temperatuuril nad põlevad, moodustades vees praktiliselt lahustumatuid oksiide: valge tsinkoksiidi ZnO ja pruuni kaadmiumoksiidi CdO. Tsinkoksiidi kasutatakse valge värvina ja täiteainena kummitööstuses.

Tsink- ja kaadmiumhüdroksiid on vees raskesti lahustuvad ained. Neid saadakse leelise ja vastava metalli soola vahelisel reaktsioonil:

$$CdSO_4 + 2NaOH = Cd(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Ioonilisel kujul: $Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2 \downarrow$

Kaadmiumhüdroksiid on aluseliste omadustega, tsinkhüdroksiid aga amfoteerne. $Zn(OH)_2$ reageerib nii hapete kui ka alustega, moodustades mõlemal juhul soolasid (§ 77).

Tsingil ja kaadmiumil on tugev kalduvus moodustada kompleksühendeid. $Zn(OH)_2$ ja $Cd(OH)_2$ lahustumisel ammoniaagi vesilahuses tekivad kompleksioonid:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Tsingi ja kaadmiumi sooladest on praktiline tähtsus järgmistel.

Tsinksulfaat ($ZnSO_4$). Saadakse lahjendatud väävelhappe ja metalli vahelisel reaktsioonil. Kristallhüdraati $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nimetatakse tsinksulfaat-7-veeks ehk tsinkvitrioliks. Viimast kasutatakse peamiselt riide värvimisel ja elektrotehnikas.

Tsinkkloriid ($ZnCl_2$). Saadakse tsingi reageerimisel soolhappega. Kasutatakse puidu immutamiseks, et vältida tema mädanemist.

Valge värvusega tsinksulfiidi (ZnS) ja kollase värvusega kaadmiumsulfiidi (CdS) saadakse leelismetallide sulfiidide ja vastava metalli (Zn, Cd) soola vahelisel reaktsioonil, näiteks:

$$ZnSO_4 + Na_2S = ZnS \downarrow + Na_2SO_4$$

Ioonilisel kujul:

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$$

Kaadmiumsulfiidi kasutatakse kollase värvina. Tsinksulfiidi ja baariumsulfaadi ($BaSO_4$) segu nimetatakse *litopooniks* ja kasutatakse samuti valge värvina.

Küsimused.

1. Kuidas reageerivad tsink ja kaadmium hapete ning alustega?
2. Koostada tsinkhüdroksiidi ja ammoniaagi vesilahuse vahelise reaktsiooni võrrand.
3. Kuidas saadakse tsink- ja kaadmiumsulfiidi?

§ 99. Elavhõbe. Elavhõbedat leidub maakoores $2{,}7 \cdot 10^{-6}$%. Põhiliselt esineb ta looduses elavhõbe(II)sulfiidina ehk kinaverina (HgS). Õige harva leidub elavhõbedat ka ehedana mõnedes kivimites.

Metalset elavhõbedat saadakse kinaverist särdamise teel:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Elavhõbe on tavalisel temperatuuril vedel metall, ta külmub temperatuuril −38,87 °C ja keeb temperatuuril +358 °C. Elavhõbeda tihedus on 13,6 g/cm³ ($13{,}6 \cdot 10^3$ kg/m³).

Elavhõbeda elektrijuhtivus peaaegu ei olene temperatuurist. Absoluutse nulli lähedal on elavhõbe aga ülijuht.

Tsingi alarühma metallidest on elavhõbe kõige väiksema aktiivsusega. Õhus elavhõbe tavalisel temperatuuril ei oksüdeeru. Soolhape, lahjendatud väävelhape ning leelised ei mõju elavhõbedale. Elavhõbe reageerib kergesti lämmastikhappega. Kontsentreeritud väävelhape reageerib elavhõbedaga kuumutamisel.

Elavhõbe lahustab hästi paljusid metalle, moodustades nendega amalgaamideks nimetatavaid vedelaid või tahkeid sulameid.

Elavhõbedaga täidetakse baromeetreid, termomeetreid ja teisi füüsikariistu. Elavhõbedat kasutatakse veel kulla eraldamiseks kivimitest ja elavhõbe(II)fulminaadi (paukelavhõbeda) tootmiseks. Viimast tarvitatakse mäeasjanduses lõhkamistöödel.

Ühendites esineb elavhõbe positiivselt kahevalentsena, kuid ta võib moodustada ühendeid, kus elavhõbe on formaalselt ühevalentne. Sellise ühendi näiteks on elavhõbe(I)kloriid Hg_2Cl_2, mida nimetatakse ka kalomeliks. Nagu näitas Hg_2Cl_2 kristallivõre uurimine, on elavhõbe ka selles ühendis kahevalentne, sest elavhõbeda aatomid on siin omavahel seotud kovalentse sidemega ja moodustavad kahevalentseid rühmi $-Hg-Hg-$. Iga elavhõbeda aatomi üks valents on kasutatud sideme moodustamiseks teise elavhõbeda aatomiga.

Elavhõbe moodustab kaks oksiidi: punase elavhõbe(II)oksiidi HgO ja musta elavhõbe(I)oksiidi Hg_2O. Neile vastavad hüdroksiidid $Hg(OH)_2$ ja HgOH lagunevad tekkemomendil oksiidiks ja veeks. Seepärast kahevalentse elavhõbeda soola ja leelise vahelise reaktsiooni tulemusena moodustub HgO, «ühevalentse» elavhõbeda soola ja leelise vahelise reaktsiooni tulemusena aga Hg_2O:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO\downarrow + H_2O$$

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O\downarrow + H_2O$$

Lähteaineks teiste elavhõbeda soolade saamisel on elavhõbe(I)-nitraat $Hg_2(NO_3)_2$. Viimast saadakse lahjendatud lämmastikhappe ja elavhõbeda liia reaktsioonil:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Kuuma kontsentreeritud lämmastikhappe ja elavhõbeda liia reaktsioonil moodustub aga elavhõbe(II)nitraat:

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

Elavhõbe(II)kloriid ehk *sublimaat* ($HgCl_2$) vesilahustes peaaegu ei dissotsieeru ioonideks.

Elavhõbeda aurud ja kõik elavhõbeda ühendid on väga mürgised.

Küsimused.

1. Mida nimetatakse amalgaamideks?
2. Kuidas reageerib elavhõbe leelistega? Millistes hapetes ta lahustub?
3. Missugune ühend saadakse leelise reageerimisel a) «ühevalentse» elavhõbeda sooladega, b) kahevalentse elavhõbeda sooladega? Koostada reaktsiooni võrrandid.

XIII PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI KOLMAS RÜHM

Pea-alarühm

III rühma pea-alarühma elementide aatomite välises energianivoos on kolm elektroni, neist kaks *s*-alanivoos ja üks *p*-alanivoos. Eelviimase energianivoo ehitus on vaadeldavatel elementidel erinev. Boori ja alumiiniumi eelviimane energianivoo on analoogiline väärisgaasi välise energianivooga, galliumi, indiumi ja talliumi eelviimases energianivoos sisaldub aga 18 elektroni — $s^2p^6d^{10}$ (tabel 18).

Tabel 18

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Boor	B	5	$1s^2\underline{2s^2}2p^1$
Alumiinium	Al	13	$\ldots\underline{2s^2}2p^6\underline{3s^2}3p^1$
Gallium	Ga	31	$\ldots 3s^2\underline{3p^6}\underline{3d^{10}}\underline{4s^2}4p^1$
Indium	In	49	$\ldots 4s^2\underline{4p^6}\underline{4d^{10}}5s^25p^1$
Tallium	Tl	81	$\ldots 4f^{14}5s^2\underline{5p^6}\underline{5d^{10}}\underline{6s^2}6p^1$

III rühma pea-alarühma elementide metallilised omadused avalduvad märgatavalt nõrgemini kui II rühma vastavatel elementidel. Booril on ülekaalus mittemetallilised omadused.

Kõik need elemendid on oma tüüpilistes ühendites positiivselt kolmevalentsed.

§ 100. Boor. Boori leidub maakoores $3 \cdot 10^{-4}$%. Peamised looduslikud boori ühendid on boorhape H_3BO_3, booraks $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ning teised ühendid.

Vaba boori saadakse booroksiidi B_2O_3 redutseerimisel magneesiumiga:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Reaktsioon kulgeb temperatuuril üle 2000 °C.

Boor on tumepruun pulber, väga inertne, ei oksüdeeru õhus. Teda kasutatakse metallurgias terase legeerimiseks ning mõningate sulamite valmistamiseks. Kõrgemal temperatuuril ühineb boor paljude metallide ja mittemetallidega. Boori ühendeid metallidega nimetatakse *boriidideks*, näiteks magneesiumboriid Mg_3B_2. Lämmastikuga reageerib boor temperatuuril üle 1200 °C, moodustub valge pulbriline *boornitriid* BN. Rõhu all 60000—70000 at ($6 \cdot 10^6$—$7 \cdot 10^6$ kN/m^2) ja temperatuuril 1600—1800 °C muutub boornitriid ülikõvaks aineks.

Hõõgutades boori või kolmevalentse boori oksiidi B_2O_3 söega elektriahjus, saadakse boorkarbiidi B_4C helkivad kristallid, mille tihedus on 2,52. Boorkarbiid on kõvaduselt lähedane teemandile. Ta on raskesti sulav ja püsiv keemiliste reaktiivide suhtes, temale ei avalda mõju ka lämmastikhape. Kloori ja hapnikuga reageerib boorkarbiid alla 1000 °C väga aeglaselt.

Boorkarbiidi kasutatakse tuumareaktorites reguleerimisvarraste valmistamiseks.

Vesinikuga boor vahenditult ei ühine, kuid soolhappe ja magneesiumboriidi Mg_3B_2 reageerimisel saadakse mitmesuguste boorvesinike segu: B_2H_6, B_4H_{10} (gaasilised ained); B_4H_9, B_6H_{10} (vedelikud); $B_{10}H_{14}$ (tahke aine). Neid ühendeid nimetatakse *boraanideks*. Boraanid erinevad üksteisest boori aatomite arvu poolest molekulis. Enamik boorvesinikke on õhus isesüttivad ja nad eraldavad põlemisel palju soojust, näiteks:

$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O + 486 \text{ kcal (ehk } +2035 \text{ kJ)}$$

Boori ja vesiniku elektronegatiivsuste väärtuste võrdlus näitab, et side B—H on vähepolaarne, kusjuures ühine elektronipaar on nihutatud vesiniku aatomi suunas. Vee toimel lagunevad boorvesinikud kergesti. Seejuures eraldub vesinik:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 6H_2 + 2H_3BO_3$$

Lihtsamatel boorvesinikel on väga ebameeldiv lõhn ning nad on mürgised.

Boorvesinikke kasutatakse polümeeride valmistamisel ning raketikütusena.

Kuumutamisel ühineb boor otseselt hapnikuga. Moodustub B_2O_3 — värvuseta klaasitaoline mass —, mille reageerimisel veega tekib boorhape:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

Boorhapet saadakse ka lämmastikhappe toimel boorisse:

$$B + HNO_3 + H_2O = H_3BO_3 + NO$$

Boorhape on külmas vees vähe lahustuv valge kristalne aine. Kõrgemal temperatuuril H_3BO_3 lahustuvus tunduvalt suureneb. Boorhape kuulub väga nõrkade elektrolüütide hulka.

Peale H_3BO_3 on tuntud veel metaboorhape HBO_2 ja tetraboorhape $H_2B_4O_7$. Vees lahustumisel muutuvad need happed ortoboorhappeks (H_3BO_3).

Boori sulatamisel leelisega õhu juuresolekul moodustub metaboorhappe sool:

$$4B+4KOH+3O_2=4KBO_2+2H_2O$$

Boorhapet kasutatakse nahaparkimisel, emailide ja värvide valmistamisel ning konservitööstuses. Enamik boorhappe sooli — boraate — on tetraboorhappe derivaadid. H_3BO_3 neutraliseerimisel naatriumhüdroksiidiga moodustub tetraboorhappe naatriumsool — naatriumtetraboraat (booraks):

$$4H_3BO_3+2NaOH=Na_2B_4O_7+7H_2O$$

Väävelhappe ja booraksi vesilahuse vahelisel reaktsioonil saadakse boorhape:

$$Na_2B_4O_7+H_2SO_4+5H_2O=4H_3BO_3+Na_2SO_4$$

Kuumutamisel reageerib boor metallide oksiididega, moodustades kergesti sulavaid metaboorhappe kaksiksooli:

$$CuO+Na_2B_4O_7=Cu(BO_2)_2\cdot 2NaBO_2$$

Sellel asjaolul põhineb booraksi kasutamine metalli pinna puhastamisel oksiididest.

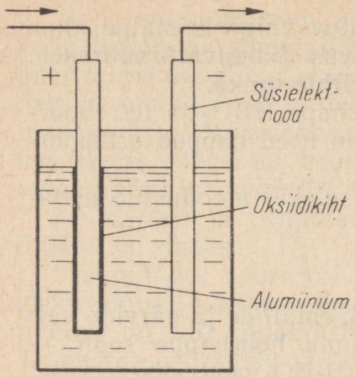
Booraksit kasutatakse emailide ja spetsiaalsete klaasisortide valmistamisel.

Küsimused ja harjutused.

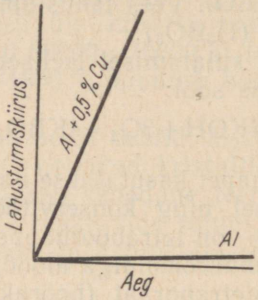
1. Millised on boorkarbiidi omadused?
2. Milliseid happeid boor moodustab?
3. Kuidas saadakse boraane?
4. Missugune aine moodustub boorhappe ja leelise vahelisel reaktsioonil? Koostada reaktsiooni võrrand.

§ 101. Alumiinium. Alumiinium on looduses kõige levinum metall. Maakoores sisaldub teda 7,45%. Ta kuulub savide ja paljude mineraalide koostisse. Põhiliseks alumiiniumi tooraineks on boksiit. Boksiit koosneb peamiselt alumiiniumhüdroksiidist $Al_2O_3\cdot nH_2O$, raua, titaani, räni ja teiste metallide oksiididest ning hüdroksiididest.

Boksiit on alumiiniumi tooraine. Boksiidi veest vabastamisel ja hoolikal puhastamisel lisanditest saadakse alumiiniumoksiid. Viimane lahustatakse sulas krüoliidis $AlF_3\cdot 3NaF$. Segu elektrolüüsitakse. Katoodil eraldub alumiinium ja anoodil hapnik.



Joon. 90. Alumiiniumi anoodse oksüdatsiooni skeem.



Joon. 91. Vaselisandite mõju alumiiniumi lahustumiskiirusele soolhappes.

Alumiinium on hõbevalge kerge metall, mille tihedus on 2,7 g/cm^3 (2,7 · 10^3 kg/m^3), ta sulab temperatuuril 660 °C. Alumiinium on kergesti traadiks venitatav ja õhukesteks lehtedeks valtsitav, hea elektri- ja soojusjuht. Tavalisel temperatuuril alumiinium õhus ei muutu, kuna ta kattub kiiresti õhukese tiheda oksiidikihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest. Elektrokeemilise oksüdeerimise abil võib mainitud kihi paksust tunduvalt suurendada ning parandada tema füüsikalis-keemilisi ja mehaanilisi omadusi. Selleks asetatakse väävelhappe lahusesse alumiiniumist anood ja söest katood. Elektrolüüsi protsessis anoodil eralduv hapnik ühineb anoodi materjaliga (alumiiniumiga) (joon. 90).

Tavalisel temperatuuril reageerib alumiinium kloori ja broomiga, joodiga toimub reaktsioon vaid kuumutamisel. Kõrgel temperatuuril reageerib alumiinium ka väävli, lämmastiku ja süsinikuga. Alumiinium ei reageeri veega tema pinnal oleva kaitsekihi tõttu, lahustub aga leelistes. Seejuures moodustub *aluminaat* [1], s. o. alumiiniumhappe sool:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$

naatrium-aluminaat

Alumiinium lahustub lahjendatud sool- ja väävelhappes.

Lisandid suurendavad lahustumise kiirust (joon. 91). Kontsentreeritud lämmastikhape aga ei lahusta alumiiniumi, vaid vastupidi, muudab ta «passiivseks». Pärast lämmastikhappega töötlemist ei lahustu alumiinium enam ka lahjendatud sool- ja väävelhappes. Seda põhjustab alumiiniumi pinnal tekkinud väga tihe oksiidikiht.

[1] Tegelikult tekib naatriumaluminaat Na[Al(OH)$_4$]. *Toim.*

Alumiiniumi kasutatakse laialdaselt lennuki- ja autotööstuses kergete, hinnaliste mehaaniliste omadustega sulamite koostises. Alumiiniumi lisamine sulamitele suurendab nende kuumakindlust. Alumiiniumi sisaldav messing ja pronks on kõrgel temperatuuril tunduvalt korrosioonikindlamad. Alumiiniumi kasutatakse *aliteerimisel,* mis seisneb teras- või malmtoodete pinna küllastamises alumiiniumiga, et vältida põhimaterjali oksüdeerumist tugeval kuumutamisel. Nagu eespool juba näidatud, kasutatakse alumiiniumi mõnede metallide saamisel nende oksiididest (aluminotermia). Alumiiniumi tarvitatakse ka elektrijuhtmete, samuti mitmesuguste majapidamisesemete valmistamisel. Pulbrilist alumiiniumi kasutatakse tahkes raketikütuses.

Alumiinium on ühendeis kolmevalentne. Alumiiniumoksiid (Al_2O_3), mida nimetatakse ka savimullaks, on valge värvusega, vees lahustumatu aine. Teda leidub looduses kristalsel kujul korundina. Kõvaduse poolest on korund teemandi järel teisel kohal. Korundist valmistatakse lihvimiskettaid jm. Suurel hulgal lisandeid sisaldavat korundi nimetatakse *smirgliks* ja seda kasutatakse abrasiivmaterjalina.

Tumepunase värvusega korundikristallid kujutavad enesest vääriskive — *rubiine,* mille värvus sõltub peamiselt Cr_2O_3 lisandist. Tänapäeval valmistatakse rubiine kunstlikult alumiiniumoksiidist, millele lisatakse kroom(III)oksiidi. Kunstlikke rubiine kasutatakse täpsete aparaatide detailide ja kellakivide valmistamisel.

Alumiiniumhüdroksiid [$Al(OH)_3$] moodustub valge sademena leelise ja alumiiniumisoola vahelisel reaktsioonil. $Al(OH)_3$ on amfoteersete omadustega, ta lahustub nii hapetes kui ka leelistes. $Al(OH)_3$ lahustumisel happes moodustub vastava happe alumiiniumisool:

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

Ioonilisel kujul:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O.$$

Tugevate hapete alumiiniumisoolad on vees hästi lahustuvad.

Alumiiniumhüdroksiidi lahustumisel leelises moodustub aluminaat:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

Ioonilisel kujul:

$$Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$$

Tähtsamad alumiiniumisoolad on alumiiniumkloriid $AlCl_3$, alumiiniumsulfaat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ja alumiiniummaarjas $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Küsimused ja harjutused.

1. Millistes keemilistes ühendites lahustub alumiinium?
2. Mida nimetatakse aliteerimiseks?
3. Kuidas reageerivad alumiiniumoksiid ja alumiiniumhüdroksiid leeliste ja hapetega. Koostada reaktsiooni võrrandid.

§ 102. Galliumi alarühm. Galliumi alarühma elemente — galliumi, indiumi ja talliumi — iseloomustab aatomi välises energianivoos $3(s^2p^1)$ ja eelviimases energianivoos 18 $(s^2p^6d^{10})$ elektroni esinemine.

Kõiki neid elemente leidub looduses tähtsusetul hulgal. Galliumi sisaldub maakoores $1 \cdot 10^{-4}\%$, indiumi ja talliumi $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Gallium ja indium on hõbevalged metallid, tallium aga kollakashall.

Kuivas õhus tavalisel temperatuuril on galliumi alarühma elemendid püsivad. Niiskes õhus nad oksüdeeruvad, lahustuvad kergesti hapetes, gallium ja indium aga ka leelistes. Kõik kolm metalli reageerivad tavalisel temperatuuril kloori ja broomiga, kõrgemal temperatuuril ka hapniku, väävli ja joodiga.

Galliumi kasutatakse vaakuumtehnikas ja signaalsüsteemides. Galliumiga täidetakse kõrgete temperatuuride mõõtmisel kasutatavaid termomeetreid. Et gallium sulab temperatuuril 29,8° C, keeb aga alles temperatuuril 2070° C, saab selliste termomeetritega mõõta temperatuure kuni 1000° C ja üle selle. Indiumi (sulab temperatuuril 156° C) ja galliumi kasutatakse kergesti sulavate sulamite valmistamiseks.

Indium on püsiv korrosiooni suhtes. Tal on ka omadus hästi peegeldada erineva lainepikkusega valguskiiri, millel põhineb tema kasutamine reflektorite katmiseks. Indiumiga kaetud reflektorid ei tuhmu aja jooksul. Indiumi lisatakse värviliste metallide sulamitele nende tugevuse ja korrosioonikindluse suurendamiseks. Indiumi ja tsingi sulamiga kaetakse lennukipropellerite pindu.

Talliumi (sulab temperatuuril 303° C) kasutatakse happekindlate sulamite tööstuses, talliumi ja indiumi tarvitatakse kuullaagrite valmistamisel.

Ühendites esinevad need elemendid positiivselt kolmevalentsetena. Talliumile on iseloomulikumad ühendid, milles ta on positiivselt ühevalentne. Ühevalentse talliumi hüdroksiid TlOH moodustub ühevalentse oksiidi Tl_2O ja vee vahelisel reaktsioonil. TlOH on vees hästi lahustuv tugev alus.

Gallium-, indium- ja tallium(III)oksiidid (Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3) ei lahustu vees. Vastavad hüdroksiidid moodustuvad nende elementide soolade ja leelise vahelisel reaktsioonil, näiteks:

$$Ga_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Galliumi ja indiumi hüdroksiidid lahustuvad nende amfoteersuse tõttu nii leelistes kui ka hapetes, näiteks:

$$Ga(OH)_3 + 3HNO_3 = Ga(NO_3)_3 + 3H_2O$$

$$Ga(OH)_3 + NaOH = NaGaO_2 + 2H_2O$$

$Tl(OH)_3$ on aluseliste omadustega ja seetõttu lahustub vaid hapetes.

Talliumi ühendeid kasutatakse fotograafias, helendavate segude ja optiliste klaaside valmistamisel.

Kõrvalalarühm

III rühma kõrvalalarühma moodustavad skandium, ütrium, lantaan ja aktiinium. Nende elementide aatomite välise energianivoo *s*-alanivoos on kaks elektroni, kolmas valentselektron asetseb eelviimase energianivoo *d*-alanivoos.

III rühma kõrvalalarühma kuuluvad ka lantaniidid ja aktiniidid.

§ 103. Skandiumi alarühm. Selle alarühma elemendid on kõigis ühendeis positiivselt kolmevalentsed. Loovutades kolm valentselektroni, muutub nende elementide elektronkonfiguratsioon väärisgaasidega sarnaseks.

Tabel 19

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Skandium	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^1 4s^2}$
Ütrium	Y	39	$\ldots 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^1 5s^2}$
Lantaan	La	57	$\ldots 4d^{10} 5s^2 5p^6 \underline{5d^1 6s^2}$
Aktiinium	Ac	89	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 \underline{6d^1 7s^2}$

Lantaan on valge metall, tihedus 6,2 g/cm³ ($6{,}2 \cdot 10^3$ kg/m³), ta tõrjub vesiniku veest välja. Kuumutamisel reageerib tüüpiliste mittemetallidega.

Skandium ja ütrium on omadustelt lähedased lantaanile. Kõigi kolme elemendi ühinemisel veega moodustuvad vees lahustumatud hüdroksiidid. Viimastel on happelised omadused; reageerides hapetega moodustavad nad vastavate elementide sooli.

§ 104. Lantaniidid. Lantaniidide hulka kuulub 14 omadustelt lähedast elementi, mille järjenumbrid on 58—71. Lantaniide iseloo-

mustab asjaolu, et üleminekul tseeriumilt (nr. 58) kuni luteetsiumini (nr. 71) täitub nende aatomitel 4*f*-alanivoo. Seejuures suureneb neljanda energianivoo elektronide arv 32 elektronini. Lantaniidide arv võrdub *f*-alanivoo elektronide maksimaalse arvuga — 14-ga.

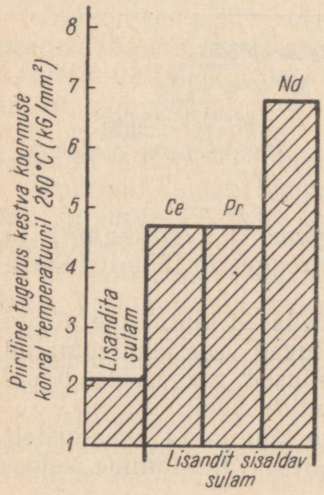
	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu
6*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5*d*	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
4*f*	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Lantaniidide keemiliste omaduste sarnasus on seletatav välise ja eelviimase energianivoo analoogilise elektronstruktuuriga.

Looduses esinevad lantaniidid koos, samuti leidub neid koos lantaani ja ütriumiga. Nende saamise peamiseks allikaks on mineraal monatsiit, mis kujutab enesest tseeriumi, lantaani ja teiste elementide fosfaatide segu. Monatsiidi ümbertöötamisel saadakse nn. segametall, mis koosneb peamiselt lantaani ja tseeriumi ning teiste lantaniidide segust. Lantaniidide suure sarnasuse tõttu on nende eraldamine üksteisest väga raske. Sellest hoolimata on neid kõiki saadud vabas olekus.

Lantaniidid on tumehalli värvusega metallid, ainult praseodüüm ja neodüüm on kollakad. Lantaniide iseloomustab suhteliselt väike tihedus — 6,0—7,5 g/cm³ ($6{,}0 \cdot 10^3$—$7{,}5 \cdot 10^3$ kg/m³) — ja madal süttimistemperatuur (165—270° C). Tseeriumipulber süttib õhus ja põleb silmipimestavalt ereda leegiga.

Oma aktiivsuse tõttu ühinevad kõik lantaniidid kergesti õhuhapnikuga, mille tulemusena nad tuhmuvad pinnalt oksiidikihi tekkimise tõttu.



Joon. 92. Lantaniidilisandi mõju magneesiumisulami mehaanilistele omadustele.

Lantaniidid ja nende soolad leiavad iga aastaga üha ulatuslikumat kasutamist. Tseeriumi, praseodüümi ja neodüümi tarvitatakse lisandina magneesiumi ja alumiiniumi sulamites, mida kasutatakse lennuki- ja raketitööstuses.

Nagu järeldub joonisest 92, suurendavad tseeriumi, praseodüümi ja neodüümi lisandid tugevasti magneesiumisulami soojusekindlust. Gadoliiniumi ja euroopiumi kasutatakse tuumareaktorites. Lantaniidide lisandid kroomnikkelterasele suurendavad selle iga kõrgetel temperatuuridel.

Lantaniidid on ühendites reeglina kolmevalentsed. Tseerium, praseodüüm ja terbium esinevad ühendites ka neljavalentsetena, euroopium, samaarium ja üterbium kahevalentsetena.

Lantaniidid reageerivad energiliselt mittemetallidega. Nende oksiidide reageerimisel veega moodustuvad vees vähe lahustuvad alused. Lantaniidide järjenumbri suurenemisel nõrgenevad nende hüdroksiidide aluselised omadused.

Tseeriumoksiidi pulbrit kasutatakse optilise klaasi poleerimiseks. Tseerium-, neodüüm- ja praseodüümoksiidi kasutatakse tehnilise ja dekoratiivse värvilise klaasi valmistamiseks. Lantaniidide oksiidide lisandid suurendavad klaasi läbipaistvust ja infrapunaste kiirte läbilaskvust. Tseeriumoksiidi lisandid muudavad klaasi võimeliseks neelama ultravioletseid kiiri. Praseodüüm- ja neodüümoksiidi kasutatakse kõrgekvaliteedilise portselanivärvina. Lantaniidide sooli kasutatakse naftakrakkimisel katalüsaatorina, polümeeride tootmisel ja naha parkimisel.

§ 105. Aktiniidid. Aktiniididekseks nimetatakse perioodilisuse süsteemis aktiiniumi järel asetsevaid elemente. Nagu lantaniidide aatomites, nii toimub ka aktiniidide aatomites väljastpoolt kolmanda energianivoo — *f*-alanivoo — täitumine elektronidega.

	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
7*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
6*d*	2	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
5*f*	—	2	3	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Aktiniidide aatomites asetseb väljastpoolt kolmas energianivoo tuumast kaugemal kui lantaniidide aatomites. Sellega nähtavasti seletub asjaolu, et 5*f*-elektronide side tuumaga on nõrgem ning need elektronid esinevad valentselektronidena. Peaaegu kõikidel aktiniididel on muutuv valents. Järjenumbri suurenedes aktiniidi iseloomulikum valents algul suureneb 4+ kuni 6+, siis aga väheneb kuni 3+. Nii on tooriumil iseloomulik valents neli, protaktiiniumil — viis, uraanil — kuus, neptuuniumil — neli ja viis, plutooniumil — kolm ja neli, ameriitsiumil ja küüriumil — kolm.

Kõik aktiniidid on radioaktiivsed. Tooriumi, protaktiiniumi ja uraani saadakse looduslikest maakidest, *transuraane* aga kunstlikult.

Kaasajal on tooriumil, uraanil ja mõningatel teistel transuraanidel erakordselt suur tähtsus *tuumaenergia* tootmisel ja kasutamisel.

Tooriumi ja uraani sisaldub maakoores vastavalt $8 \cdot 10^{-4}$ ja $3 \cdot 10^{-4}$%. Nad esinevad väga hajutatult. Suure tooriumi- ja uraanisisaldusega mineraale esineb väga harva. Nendeks on toriit $ThSiO_4$ ja uraanipigimaak ehk uraniniit, mis sisaldab umbes 80% oksiidi U_3O_8. Koos lantaniididega esineb tooriumi monatsiitliivas.

Toorium ja uraan on hõbevalged pehmed metallid. Tooriumi tihedus on 11,5 g/cm^3 ($11{,}5 \cdot 10^3$ kg/m^3), ta sulab temperatuuril 1842° C; uraani tihedus on 18,3 g/cm^3 ($18{,}3 \cdot 10^3$ kg/m^3) ja ta sulab temperatuuril 1133° C.

Peene tolmuna on mõlemad metallid *pürofoorsed*, s. t. nad süttivad ise õhus, moodustades oksiide.

Uraan on küllaltki tugev redutseerija. Ta oksüdeerub õhus ja reageerib veega. Toorium on õhu suhtes püsiv.

Uraan lahustub tugevate hapete lahjendatud lahustes, toorium aga kontsentreeritud soolhappes. Kõrgemal temperatuuril reageerivad mõlemad metallid halogeenide, hapniku, väävli, lämmastiku ja süsinikuga.

Toorium moodustab oksiidi ThO_2, mis ei lahustu ei leelistes ega lahjendatud hapetes, küll aga kontsentreeritud väävelhappes. Hüdroksiidil $Th(OH)_4$ happelised omadused peaaegu puuduvad, ta lahustub kergesti hapetes.

Uraan moodustab mitu oksiidi, nendest uraantrioksiid UO_3 on amfoteerne. Vees keetmisel UO_3 muutub *uranüülhüdroksiidiks* ($UO_2(OH)_2$), mis on amfoteersete omadustega. Uranüülhüdroksiidi lahustumisel hapetes tekivad uranüülsoolad, näiteks:

$$UO_2(OH)_2 + 2HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Uranüülsoolade dissotsieerumisel moodustuvad positiivselt kahevalentsed uranüülioonid (UO_2^{2+}):

$$UO_2(NO_3)_2 = UO_2^{2+} + 2NO_3^-$$

Küsimused.

1. Millega seletada lantaniidide omaduste sarnasust?
2. Milliseid elemente nimetatakse aktiniidideks?
3. Kuidas reageerivad toorium ja uraan hapetega?

XIV PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI NELJAS RÜHM

Pea-alarühm

IV rühma pea-alarühma elementide aatomitel on välises energianivoos 4 elektroni: kaks *s*-alanivoos ja kaks *p*-alanivoos (tabel 20). Seetõttu on süsinikurühma elementide kõrgeim valents neli. Ühtlasi esinevad need elemendid ka positiivselt kahevalentsetena, kuid kahevalentse süsiniku ja räni ühendeid on väga vähe ja nad on suhteliselt ebapüsivad. Vesiniku suhtes on IV rühma pea-alarühma elemendid alati neljavalentsed. Vesinikuühendite püsivus väheneb üleminekul süsinikult järgmiste alarühma elementide suunas.

Tabel 20

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Süsinik	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Räni	Si	14	$\ldots 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Germaanium	Ge	32	$\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Tina	Sn	50	$\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Plii	Pb	82	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Elementide järjenumbri suurenemisega suureneb aatomi raadius, mittemetallilised omadused nõrgenevad ja metallilised omadused tugevnevad.

§ 106. Süsinik. Süsinikku leidub looduses nii ehedalt (teemant ja grafiit) kui ka ühenditena. Ta kuulub loomsete ja taimsete organismide koostisse. Süsinik on kivisõe ja nafta peamine koostisosa. Teda leidub lubjakivis, marmoris, kriidis ja dolomiidis ning õhus ja looduslikus vees leiduvas süsinikdioksiidis.

Ehedalt on süsinik tuntud kahe allotroopse modifikatsioonina: teemandina ja grafiidina.

Teemant on läbipaistev värvuseta aine, kõvem kõigist looduslikest ainetest, tihedusega 3,5 g/cm³ ($3{,}5 \cdot 10^3$ kg/m³). Suure kõvaduse tõttu leiab teemant laialdast rakendamist. Teda kasutatakse klaasi lõikamiseks ja kivimite puurimisel. Lihvitud teemante nimetatakse briljantideks.

Teemandi suur kõvadus seletub tema sisemise ehitusega. Teemandi kristallvõres on süsiniku iga aatom kovalentse sideme abil seotud nelja naaberaatomiga. Teemandi kristallides on kõik süsiniku aatomid üksteisest võrdsel kaugusel ning asuvad korrapärase tetraeedri tippudes (joon. 93).

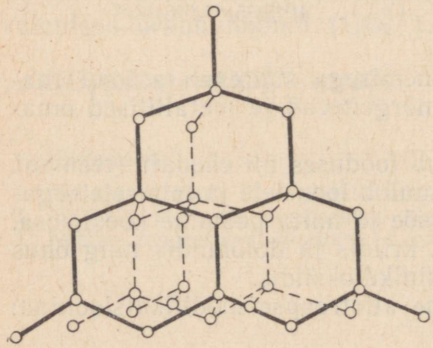
Varemalt olid suurimad teemandileiukohad teada ainult Lõuna-Aafrikas. Hiljuti avastati aga rikkalikud teemandileiukohad Jakuudi ANSV-s. Kaasajal valmistatakse ka kunstlikke teemante grafiidi töötlemisel kõrge rõhu all — 10000 at (10^7 kN/m²) temperatuuril umbes 2000° C.

Grafiit on tumehall kristalne aine, mille tihedus on 2,2 g/cm³ ($2{,}2 \cdot 10^3$ kg/m³), juhib elektrit, on raskesti sulav (sulamistemperatuur 3500° C). Teda kasutatakse elektroodide ja tulekindlate tiiglite valmistamiseks.

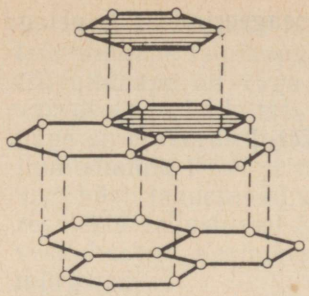
Grafiit on väga pehme. Kui tõmmata grafiiditükiga mööda paberit, jääb paberile hall joon. Seetõttu kasutatakse grafiiti pliiatsite valmistamiseks. Kaasajal tarvitatakse grafiiti ka neutronite aeglustajana tuumareaktorites.

Teemandi ja grafiidi tugevuse suur erinevus seletub nende ainete erineva siseehitusega. Grafiidis paiknevad kõik süsiniku aatomid paralleelsetel tasanditel asuvate korrapäraste kuusnurkade tippudes (joon. 94). Vahemaa naabertasandite vahel on suurem kui naaberaatomite vahel kuusnurgas, mistõttu ühes tasandis paiknevate aatomite vaheline side on märksa tugevam kui tasanditevaheline side.

Sütt (nimetatakse mõnikord ka mustaks süsinikuks) saadakse süsinikku sisaldavatest ühenditest puidusõe, tahma, koksi ja kondisõena. Sõe struktuur on põhiliselt sama mis grafiidil. Puidusõel ja mõnedel teistel sõeliikidel on suur adsorptsioonivõime.



Joon. 93. Teemandi kristallivõre.



Joon. 94. Grafiidi kristallivõre.

Tavalistes tingimustes on süsinik inertne aine. Kõrgemal temperatuuril tema aktiivsus suureneb ja ta reageerib mõningate metallide ning mittemetallidega.

Hapnikuga moodustab süsinik kaks oksiidi — süsinikdioksiidi (CO_2), mida sageli nimetatakse süsihappegaasiks, ja süsinikoksiidi (CO), nn. vingugaasi.

Süsinikdioksiid moodustub kütuse põlemisel, taimsete ja loomsete jäänuste mädanemisel ning elusolendite hingamisel. CO_2 eraldub paljude mineraalallikate veest. Tööstuses saadakse teda lubja põletamisel:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Süsinikdioksiid on õhust raskem värvuseta gaas; 1 ruumala vett lahustab tavalisel temperatuuril 1 ruumala süsinikdioksiidi. Ligikaudu 60-atmosfäärise (6000 kN/m²) rõhu all muutub süsinikdioksiid tavalisel temperatuuril vedelikuks. Vedelat süsinikdioksiidi säilitatakse ja transporditakse terasballoonides. Tugeval jahutamisel muutub süsinikdioksiid tahkeks valgeks lumetaoliseks massiks. Tahket süsinikdioksiidi nimetatakse *kuivaks jääks* ja kasutatakse mitmesuguste ainete jahutamiseks. Süsinikoksiidi kasutatakse sooda (Na_2CO_3) tootmiseks, suhkrutööstuses ja gaseeritud jookide valmistamisel.

Süsinikdioksiidi reageerimisel veega moodustub süsihape (H_2CO_3). Süsihape võib eksisteerida ainult vesilahuses. Ta on väga nõrk hape, dissotsieerub peamiselt H^+- ja HCO_3^--ioonideks:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$
$$\Downarrow\Uparrow$$
$$H^+ + CO_3^{2-}$$

Selle reaktsiooni tasakaal on tugevasti vasakule nihutatud.

Kahealuselise happena moodustab süsihape liht- ja vesiniksoolasid. Kõik vesiniksoolad on vees lahustuvad, lihtsooladest on lahustuvad vaid naatrium-, kaalium- ja ammooniumkarbonaat. Kuumutamisel suurem osa süsihappesooli laguneb, eraldades süsinikdioksiidi:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Karbonaatide ja vesinikkarbonaatide reageerimisel hapetega eraldub süsinikdioksiid:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$

Ioonilisel kujul:

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

Seda reaktsiooni kasutatakse laboratooriumides süsinikdioksiidi saamiseks.

Süsinikoksiid moodustub süsinikdioksiidi kokkupuutumisel hõõguvate sütega:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Süsinikoksiid on värvuseta mürgine gaas, lahustub väga vähe vees, põleb iseloomuliku sinaka leegiga:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Katalüsaatori toimel või päikesevalguses reageerib süsinikoksiid klooriga, moodustades erakordselt mürgise gaasi — fosgeeni:

$$CO + Cl = COCl_2$$

Fosgeeni kasutatakse värvainete tööstuses.

Kõrgemal temperatuuril on süsinikoksiid hea redutseerija ja etendab seetõttu tähtsat osa metallurgias metallide redutseerimisel nende oksiididest.

Süsinik reageerib kõrgemal temperatuuril väävliga. Seejuures moodustub süsinikdisulfiid (väävelsüsinik) CS_2 — värvuseta, kergesti lenduv vedelik, mis keeb temperatuuril 46° C. Süsinikdisulfiid on väga mürgine, kergesti süttiv aine. Teda kasutatakse õlide, rasvade, vaikude jt. ainete lahustina, kunstsiidi valmistamisel ja võitluseks mitmesuguste taimekahjuritega.

Kloori ja süsinikdisulfiidi reageerimisel moodustub tetraklorometaan (süsiniktetrakloriid) CCl_4:

$$CS_2 + 2Cl_2 = CCl_4 + 2S$$

Tetraklorometaan on värvuseta raske mittepõlev vedelik, mis keeb temperatuuril 76,5° C. Teda kasutatakse rasvade, õlide ja teiste ainete lahustina. Tetraklorometaani kasutatakse ka mõnedes tulekustutites, sest CCl_4 aurud on rasked ja mittepõlevad.

Teistest süsiniku ja mittemetalli ühenditest on tähtsam vesiniktsüaniidhape (sinihape) HCN ja tema soolad — tsüaniidid. Vesiniktsüaniidhape on väga lenduv, iseloomuliku mõrumandli lõhnaga värvuseta vedelik, mis keeb temperatuuril 26,5° C. Vesiniktsüaniidhape on erakordselt nõrk hape. Tema sooladest on tähtsamad kaaliumtsüaniid KCN ja naatriumtsüaniid NaCN. Mõlemad soolad on vees hästi lahustuvad värvusetud kristalsed ained. Õhuhapniku juuresolekul lahustuvad kuld ja hõbe kaalium- ja naatriumtsüaniidi vesilahustes. Vesiniktsüaniidhape ja tema soolad on erakordselt mürgised.

Metallidega ja mitmete mittemetallidega moodustab süsinik kristalseid aineid — *karbiide*. Keemiliste omaduste järgi jagatakse karbiidid kahte rühma: 1) karbiidid, mis lagunevad vee ja lahjendatud hapete toimel, ning 2) karbiidid, mis ei lagune vee ja lahjendatud hapete toimel. Esimese rühma tähtsam esindaja on kaltsiumkarbiid (§ 141), mida saadakse söe ja põletatud lubja segu hõõgutamisel:

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

Teise rühma kuuluvad raskesti sulavad, suure kõvadusega karbiidid, nagu MoC, WC, W_2C ja teised. Neid kasutatakse eriti kõvade sulamite valmistamiseks.

Küsimused.

1. Millest on tingitud teemandi ja grafiidi erinevad omadused?
2. Millised on süsinikdioksiidi ja süsinikoksiidi omadused?
3. Kuidas reageerivad karbonaadid ja vesinikkarbonaadid hapetega?
4. Mida nimetatakse karbiidideks? Kuidas saadakse kaltsiumkarbiidi?

§ 107. Räni. Räni on looduses üks levinumaid elemente, olles teisel kohal. Ta moodustab 26% maakoore massist. Looduses esineb ta ränidioksiidina SiO_2 ja ränihappe sooladena. Räni ühendid on maakoort moodustavate kivimite peamiseks koostisosaks.

Tööstuses saadakse vaba räni ränidioksiidi redutseerimisel söega kõrgemal temperatuuril:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

Moodustunud räni on terase värvusega, tema tihedus on 2,4 g/cm³ ($2{,}4 \cdot 10^3$ kg/m³) ja sulamistemperatuur 1465° C.

Räni saadakse ka SiO_2 kuumutamisel magneesiumiga:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

Räni kasutatakse metallurgias eriteraste ja paljude sulamite valmistamiseks. Suure ränisisaldusega rauasulameid kasutatakse tehnikas happekindlate materjalide tootmisel. Kaasajal on ränil suur tähtsus pooljuhtmaterjalina. Pooljuhtideks nimetatakse aineid,

mis elektrijuhtivuse poolest asetsevad juhtide ja isolaatorite vahepeal. Pooljuhtideks võivad olla lihtained, sulamid, oksiidid, sulfiidid, seleniidid, telluriidid ja teised ühendid.

Erinevalt juhtidest (metallidest) sõltub pooljuhtide elektrijuhtivus tugevasti välisteguritest — soojusest, elektriväljast, valgusest ja elektromagnetilisest kiirgusest. Seda võib seletada järgmiselt. Pooljuhtide aatomite elektronid on seotud aatomituumaga nii tugevasti, et juhtivust põhjustavaid vabu elektrone on minimaalselt. Välistegurite mõjul eralduvad elektronid aatomitest, mistõttu pooljuhi elektrijuhtivus järsult suureneb.

Pooljuhte iseloomustab kaht liiki juhtivus — elektroniline juhtivus ja aukjuhtivus. Vaatleme konkreetset näidet. Ideaalselt puhta räni kristalli igal aatomil on neli valentselektroni ($\ldots 3s^2, 3p^2$), milie abil ta moodustab kristallivõres kovalentse sideme nelja naaberaatomiga. Järelikult on iga aatom seotud kaheksa elektroniga — nelja oma aatomi elektroniga ja ühe elektroniga igast naaberaatomist. Kristalli kuumutamisel või kiiritamisel lähevad aatomid üle võnkliikumisse. Seejuures elektronidele antud energia on küllaldane aatomitevahelise sideme lõhkumiseks. Aatomid kistakse üksteisest eemale. Vabanenud elektronid, mis paigutuvad kristallis kaootiliselt, põhjustavadki elektronilise juhtivuse.

Elektronide eemaldumise tulemusena omandab aatom positiivse laengu, temas moodustub ala, mida nimetatakse «auguks». Auku võib täita naaberaatomi elektron. Tekib uus auk. Ühelt aatomilt teisele minnes auk nagu paigutuks kristallis ümber. Elektri- ja magnetvälja mõjul käitub auk kui osake, mille mass on lähedane elektroni massile ja mille positiivne laeng on võrdne elektroni laengu absoluutväärtusega. Auk liigub positiivselt pooluselt negatiivsele, s. o. suunas, mis on vastupidine elektroni liikumisele. «Aukude» liikumisega seotud pooljuhi elektrijuhtivust nimetatakse aukjuhtivuseks.

Puhaste pooljuhtide kristallides tekivad kovalentse sideme purunemise tõttu vabad elektronid ja nendega võrdne arv auke. Igale temperatuurile vastab liikuv tasakaal elektronide ja aukude vahel: niipalju kui elektrone tekib, samapalju neid ka aukudega ühineb. Seetõttu puhta pooljuhi juhtivus toimub üheaegselt erinimeliste laengute abil. Sellist juhtivust nimetatakse pooljuhi endajuhtivuseks.

Võib aga luua ka sellised tingimused, et vabade elektronide arv pooljuhis on suurem või väiksem kui aukude arv. Sellistes tingimustes tekib elektrivool ühenimeliste laengute liikumise tulemusena. Suhteliselt väikese arvu V rühma elemendi aatomite, näiteks arseeni ($\ldots 4s^2 4p^3$) sisseviimisel ränikristalli iga arseeni aatom moodustab oma nelja valentselektroniga sideme naabruses olevate räni aatomitega. Viies, sidumata jäänud elektron eemaldub soojusliikumise tulemusena kergesti aatomist ja võib vabalt oma asukohta kristallis muuta. Sellisel juhul esineb ränil elektroniline juh-

tivus. Pooljuhti, millel on ainult elektroniline juhtivus, nimetatakse *n*-tüüpi (negatiivseks) pooljuhiks. Lisandeid, mis tekitavad selle tüübi, nimetatakse doonorseteks lisanditeks.

Oletame, et lisandina on räni kristalli sisse viidud perioodilisuse süsteemi III rühma elemendi aatomeid, näiteks boori (... $2s^2 2p^1$). Sellisel juhul jääb puudu üks elektron, et iga boori aatom võiks moodustada räni aatomitega neli kovalentset sidet. Elektroni üleminekul tekib auk sellel kohal, kus see elektron varem asus. Järelikult muutub aukude arv vabade elektronide arvust suuremaks ja räni omandab aukjuhtivuse. Pooljuhti, millel on ainult aukjuhtivus, nimetatakse *p*-tüüpi (positiivseks) pooljuhiks. Lisandeid, mis tekitavad selle tüübi, nimetatakse aktseptoorseteks lisanditeks.

Lisandite koostise ja iseloomu muutmise teel võib luua nii elektronilise, auk- kui ka segatüüpi juhtivusega pooljuhte.

Pooljuhtide elektrilistele omadustele ei avalda suurt mõju ainult kõrvalised lisandid, vaid ka kristallivõre struktuuri kõige väiksemadki muudatused ja rikked.

Pooljuhte kasutatakse laialdaselt elektro- ja raadiotehnikas alaldite, fotoelementide, termoelementide, termistoride ja teiste riistade valmistamisel.

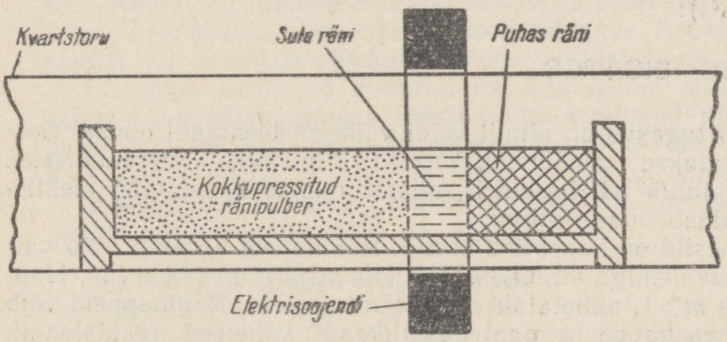
n- või *p*-tüüpi pooljuhtide tootmiseks vajatakse kõrge puhtuseastmega põhiainet (näiteks räni) ning puhast doonorit või aktseptorit. Puhast räni saadakse gaasilise $SiCl_4$ redutseerimisel tsingi või vesinikuga:

$$SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2$$

$$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$$

Saadud räni puhastatakse täiendavalt tsoonsulatuse meetodil.

Tsoonsulatuse meetod põhineb lisandite erineval lahustuvusel puhastatava aine vedelas ja tahkes faasis. Kokkupressitud ränivar-



Joon. 95. Tsoonsulatuse skeem.

ras asetatakse kvartstorusse. Aeglaselt liikuvat toru kuumutatakse väljastpoolt rõngakujulises elektriahjus (joon. 95). Lisandid difundeeruvad liikuvasse vedelasse tsooni, mistõttu viimane rikastub räni sisalduvate lisanditega. Pärast sulatamise lõpetamist on kõik lisandid praktiliselt kogunenud varda ühte otsa. Seetõttu on neid puhastatavast proovist kerge eraldada. Operatsiooni korduv läbiviimine võimaldab saada väga puhast ainet.

Hapetega räni ei reageeri, kuid reageerib energiliselt leelistega, moodustades metaränihappe H_2SiO_3 soolasid:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Räni reageerib tavalisel temperatuuril fluoriga. Moodustub gaasiline ränitetrafluoriid:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

Kuumutamisel ühineb räni vahetult ka teiste mittemetallidega, nagu kloori, väävli ja hapnikuga. Ta moodustab ühendeid ka paljude metallide ja vesinikuga. Räni ühendeid metallidega nimetatakse *silitsiidideks* (näiteks Mg_2Si — magneesiumsilitsiid). Magneesiumsilitsiidi reageerimisel lahjendatud soolhappega tekib räni ja vesiniku ühendite — *silaanide* segu: SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8, Si_4H_{10} ja teised. Silaanid on iseloomuliku lõhnaga mürgised ained. Nad on tugevad redutseerijad ja võimelised õhu käes ise süttima.

Kõige stabiilsem räni ühend on ränidioksiid. Ta moodustub räni põlemisel õhus:

$$Si + O_2 = SiO_2 + 203 \text{ kcal } (+850{,}6 \text{ kJ})$$

Ränidioksiidi ehk ränimulda (SiO_2) leidub looduses peamiselt mineraal kvartsina. Tavaline liiv koosneb peenikestest kvartsiteradest. Puhas liiv on valge värvusega, kuid rauaühendite lisandite tõttu on ta tavaliselt kollane.

Liiva ja söe segu hõõgutamisel elektriahjus moodustub *karborund* (SiC):

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

Karborundi tugevus on ainult veidi väiksem teemandi omast. Seetõttu kasutatakse teda lihvimisketaste ja luiskude valmistamiseks. Karborund juhib hästi elektrit, mistõttu leiab kasutamist elektriahjudes takistusmaterjalina.

Ränidioksiid on happeline oksiid. Ränihapete koostist võib väljendada üldvalemiga $mSiO_2 \cdot nH_2O$, kus m ja n on täisarvud. Happeid, milles $m > 1$, nimetatakse polüränihapeteks. Ränihappeid võib saada tugeva happe ja naatriumsilikaadi vahelisel reaktsioonil. Nad kuuluvad nõrkade elektrolüütide hulka. Ränihapped on vees

praktiliselt lahustumatud, kuid moodustavad kergesti värvusetuid kolloidlahuseid. Teatud tingimustes tekivad ränihapped sültjate sademetena — värvusetu geelina.

Kui ränihapete $mSiO_2 \cdot nH_2O$ sademest eraldada suurem osa veest, saadakse tahke, valge ja poorne mass, mida nimetatakse *silikageeliks*. Paljude ülipeenikeste pooride tõttu on silikageel erakordselt suure adsorptsioonivõimega. Selle omaduse tõttu kasutatakse teda bensiini eraldamiseks naftagaasidest.

Ränihappe sooladest lahustuvad vees vaid naatrium- ja kaaliumsilikaadid. Neid ühendeid nimetatakse *lahustuvaks klaasiks*, lahustuva klaasi vesilahust aga *vesiklaasiks*.

Tavaliselt kasutatakse naatriumsilikaati. Teda saadakse ränidioksiidi kokkusulatamisel leelise või karbonaadiga:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Reaktsioon kulgeb temperatuuril 1300—1400° C.

Vesiklaasi kasutatakse tulekindla määrdeaine, happekindla tsemendi ja betooni valmistamiseks ning puu ja riide immutamiseks, et teha neid tulekindlaks, samuti ka ehitustöödel. Õhus seismisel vesiklaas tardub. Õhu süsihappegaasi mõjul eraldub SiO_2:

$$Na_2SiO_3 + CO_2 = Na_2CO_3 + SiO_2$$

Naatriumsilikaadi valemit kasutatakse tavaliselt lihtsustatuna — Na_2SiO_3. Tegelikult on naatriumsilikaadil muutuv koostis, mida võib väljendada üldvalemiga $Na_2O \cdot nSiO_2$.

Looduses leiduvatel silikaatidel on samuti muutuv koostis. Nende koostise väljendamisel kirjutatakse tavaliselt ränidioksiidi ja kõigi silikaati moodustavate oksiidide valemid eraldi, koondamata neid ühte valemisse. Näiteks asbesti valem on $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Asbestil on kiuline struktuur. Kiud on peened ja tugevad. Koheva asbestkiu rebimistugevus on suurem tavalise terase rebimistugevusest. Asbest on tulekindel, halb elektri- ja soojusjuht. Nende omaduste tõttu kasutatakse asbesti elektrotehnikas. Asbest leiab rakendamist ka asbesttsemendist toodete valmistamisel.

Looduses leiduvaid alumiiniumi sisaldavaid silikaate nimetatakse *alumosilikaatideks*. Nende hulka kuuluvad päevakivid, mis peale SiO_2 ja Al_2O_3 sisaldavad veel kas Na_2O või CaO, näiteks $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — tavaline päevakivi ehk ortoklass.

Looduslikud silikaadid lagunevad pidevalt. See protsess toimub peamiselt süsinikdioksiidi ja vee koosmõjul:

$$\underset{\text{ortoklass}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + CO_2 + nH_2O =$$

$$= K_2CO_3 + \underset{\text{kaoliniit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} + 4SiO_2 \cdot (n-2)H_2O$$

Kaoliniit on savide põhimineraaliks. Tavaliselt sisaldab savi mitmesuguseid lisandeid, eriti rauaühendeid.

Savi on keraamikatööstuse põhitooraine. *Keraamikaks* nimetatakse mitmesuguseid savist tooteid. Lihtkeraamika hulka kuuluvad tellised, tulekindlad materjalid, katusekivid jne., peenkeraamika hõlmab portselanist ja fajansist esemeid.

Keraamiliste esemete valmistamise protsess seisneb tooraine töötlemises, keraamilise massi valmistamises, vormimises, kuivatamises ja põletamises. Keraamika aluseks on savi omadus moodustada veega plastilist massi. Sellele massile võib anda igasuguse kuju, mis säilib ka pärast kuivatamist ja põletamist.

K l a a s. Veel üsna hiljuti vaadeldi klaasi kui allajahutatud vedelikku, kui osakeste mittekorrapärase paigutusega süsteemi. Hooliikad uurimised aga näitasid, et täiesti korrapäratu osakeste paigutus ei ole klaasile iseloomulik.

Röntgenanalüüsil ja spektraalsete ning teiste omaduste uurimisel tehti kindlaks klaasi mikrokristalne struktuur. Klaasi pindmises kihis aga kristalne struktuur asendub amorfse ehitusega. Järelikult on klaasil nii kristalne kui ka amorfne ehitus.

Tavaline klaas koosneb peamiselt ränidioksiidiga kokkusulatatud naatrium- ja kaltsiumsilikaadist. Sellise klaasi koostist väljendab ligikaudselt valem: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

Lähtematerjalideks klaasi valmistamisel on kvartsliiv, lubjakivi ja sooda. Nende ainete segu kuumutatakse spetsiaalsetes regeneratiivahjudes kuni 1400° C. Sulamisel toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

Sooda asemel kasutatakse sageli naatriumsulfaati ja sütt:

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 + CO_2$$

Et klaasi valmistamiseks tarvitatav liiv sisaldab sageli lisanditena kahevalentse raua ühendeid, siis omandab klaas rohelise värvuse. Selle vältimiseks lisatakse kokkusulatatavale massile tähtsusetul hulgal mangaandioksiidi ja seleeni. Värviliste klaaside saamiseks lisatakse mitmesuguseid aineid. Kroom(III)oksiid annab klaasile smaragdrohelise, koobalt(II)oksiid sinise värvuse jne.

Kui klaasi valmistamisel sooda asemel kasutada potast, tekib kaaliumsilikaat:

$$K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2$$

Saadakse raskesti sulav klaas. Ränidioksiidi kokkusulatamine potase ja plii(II)oksiidiga annab heleda, raske klaasi, mida nimetatakse *kristallklaasiks*. Selline klaas on väga tihe, ta murrab hästi

valguskiiri ning omandab lihvimisel tugeva läike. Kristallklaasil on madal soojusjuhtivus ja suhteliselt suur paisumiskoefitsient. Seetõttu lõikamisel ja tugeval kuumutamisel või jahutamisel tekivad klaasis suured pinged, mis põhjustavad toote lõhenemise.

Tavalise klaasiga võrreldes on kvartsklaasil palju tähtsaid eeliseid. Teda saadakse kvartsi sulatamisel elektriahjus ning ta kujutab enesest peaaegu puhast ränidioksiidi. Kvartsklaas laseb läbi ultraviolettkiiri. Tal on väga väike paisumiskoefitsient, mistõttu kvartsklaasist esemed on püsivad järskude temperatuurimuutuste suhtes.

Paksema tükina on klaas habras ja kergesti murduv materjal. Kui aga suruda sula klaasi läbi filjeeride, pole saadud klaasniidid enam haprad. Neil on ka suur tõmbetugevus (joon. 96). Sellel põhineb klaaskiudaine laialdane kasutamine tehnikas. Klaaskiudu kasutatakse elektri- ja soojusisolatsioonimaterjalina ning spetsiaalriietuse valmistamiseks.

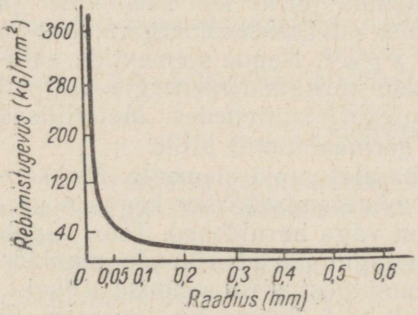
T s e m e n t. Tsementi saadakse savi ja lubjakivi segu põletamisel. Moodustuv produkt, mida nimetatakse *tsemendiklinkriks,* koosneb kaltsiumsilikaatide ja -aluminaatide segust, milles sisaldub veel kaltsiumalumoferraati. Klinker jahvatatakse peeneks hallikasroheliseks pulbriks. Tsemendi tootmisel kasutatakse looduses leiduvaid nn. *mergleid.*

Tsemendi koostist väljendatakse temas sisalduvate oksiidide protsendilise sisaldusega. Tähtsaimad nendest on CaO, SiO_2, Al_2O_3 ja Fe_2O_3. Kaltsiumoksiidi ja kolme ülejäänud oksiidi massivahekorda nimetatakse *tsemendi hüdrauliliseks mooduliks.*

Tsemendi segamisel veega moodustub taignataoline mass, mis aja jooksul kivistub. Tsemendi koostisse kuluv põhiaine — trikaltsiumsilikaat — hüdrolüüsub ja hüdratiseerub:

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot (n-1)H_2O + Ca(OH)_2$$

Elastse tsemendimassi kivistumine toimub järkjärguliselt. Algul mass tiheneb ning kaotab oma elastsuse. Seda protsessi nimetatakse tardumiseks. Seejärel toimuval kaltsiumhüdroksiidi ja teiste ühendite kristallisatsioonil tsement kivistub.



Joon. 96. Klaasniidi tugevuse sõltuvus tema diameetrist.

Tsemendi segu liiva ja veega nimetatakse mördiks ja kasutatakse sideainena. Mördi segamisel kruusa ja killustikuga saadakse *betoon.*

Betooni aktiivseteks komponentideks on tsement ja vesi. Nendevahelise reaktsiooni tulemusena moodustub tsementkivi ja toimub viimase kohesioon täitematerjaliga. Plastiline betoonisegu muutub tahkeks kivitaoliseks materjaliks.

Enamiku ehituste püstitamisel ei kasutata betooni, vaid *raudbetooni.* Raud ja betoon moodustavad tugeva massi. Raudbetoonkonstruktsioonidel ja -detailidel on nii betooni kui ka raua omadused: betooni suur survetugevus ja raudarmatuuri suur painde- ning rebimistugevus.

Seoses ehitustegevuse laialdase industrialiseerimisega kasutatakse kaasajal üha enam kokkupandavaid betoonist ja raudbetoonist detaile, millest ehitused monteeritakse. Detailid valmistatakse spetsiaalsetes tehastes ning tuuakse juba valmis kujul ehituspaigale. Betoonist ja raudbetoonist valmisdetailide kasutamine võimaldab monteerida konstruktsioone lühema aja ja väiksema töökuluga.

Küsimused.

1. Mida nimetatakse karborundiks? Kuidas teda saadakse?
2. Milline on polüränihapete üldvalem?
3. Millised ränihappe soolad lahustuvad vees? Kuidas neid saadakse? Kuidas nimetatakse neid tehnikas?
4. Milliseid aineid kasutatakse tavalise klaasi valmistamisel?
5. Mida nimetatakse a) kvartsklaasiks, b) kristallklaasiks?
6. Mida kujutab enesest a) mergel, b) klinker?
7. Kuidas seletada tsemendi «tardumist»?

§ 108. Germaaniumi alarühm. Germaanium. Germaaniumi ja tema analoogide aatomite välises energianivoos on samuti nagu süsiniku ja räni aatomitelgi 4 elektroni — s^2p^2 (tabel 20). Germaaniumi alarühma metallide reageerimisel mittemetallidega moodustuvad ühendid, milles germaanium ja tema analoogid on positiivselt nelja- ja kahevalentsed.

Germaaniumi alarühma elemendid erinevad süsinikust ja ränist selle poolest, et nende aatomite eelviimases energianivoos on mitte 2 ja 8, vaid 18 elektroni — $s^2p^6d^{10}$. Nende elementide aatomitel on suurem raadius ja väiksem ionisatsioonienergia. Aatomi raadius suureneb elemendi järjenumbri suurenedes. Metallilised omadused tugevnevad üleminekul germaaniumilt pliile.

Germaanium on looduses üks hajutatumaid elemente. Maakoores leidub teda $2 \cdot 10^{-4}$%. Vähegi nimetamisväärses koguses germaaniumi sisaldavad mineraalid on väga haruldased. Teda leidub germaniidis $Cu_3(Fe, Ge)S_4$ ning tsingimaakides. Nende maakide jäätmete töötlemine ongi germaaniumi tööstusliku saamise allikaks. Veel saadakse germaaniumi kivisöetuhast. Tuhas sisalduv germaa-

nium muudetakse germaanium(IV)oksiidiks GeO_2 ning see redutseeritakse vesinikuga:

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

Kõrge puhtusastmega germaaniumi saadakse tsoonsulatamise teel.

Germaanium on hõbevalge, kõva ning väga rabe metall, mille sulamispunkt on 958 °C ning tihedus 5,36 g/cm³ ($5{,}36 \cdot 10^3$ kg/m³); ta ei muutu õhu käes ega reageeri veega. Germaanium reageerib hapnikuga ainult temperatuuril üle 700 °C. Seejuures moodustub germaanium(IV)oksiid GeO_2. Soolhape ja lahjendatud väävelhape germaaniumiga ei reageeri. Oksüdeerijate (näiteks vesinikperoksiidi) juuresolekul lahustub germaanium aeglaselt leelistes:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2GeO_3 + 3H_2O$$

Lämmastikhape ja kontsentreeritud väävelhape oksüdeerivad germaaniumi germaanium(IV)oksiidiks:

$$3Ge + 4HNO_3 = 3GeO_2 + 4NO + 2H_2O$$

$$Ge + 2H_2SO_4 = GeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

Temperatuuril 200—250 °C reageerib germaanium energiliselt väävli ja halogeenidega.

Germaaniumi kasutatakse peamiselt pooljuhina elektro- ja raadiotehnikas.

Ühendites on germaanium kahe- ja neljavalentne, kusjuures neljavalentse germaaniumi ühendid on tüüpilisemad.

Germaanium moodustab kaks oksiidi: GeO ja GeO_2. Germaanium(II)oksiid GeO on musta värvusega pulber. Germaanium(II)-hüdroksiid tekib leelise ja germaanium(II)kloriidi vahelisel reaktsioonil:

$$GeCl_2 + 2NaOH = Ge(OH)_2 + 2NaCl$$

Germaanium(II)hüdroksiidil on amfoteersed omadused, ta lahustub nii hapetes kui ka leelistes. Reageerimisel leelistega moodustub *germanaat*(II), näiteks:

$$Ge(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{germanaat(II)}}}{Na_2GeO_2} + 2H_2O$$

Kahevalentse germaaniumi ühendid on tugevate redutseerivate omadustega. Nad oksüdeeruvad neljavalentse germaaniumi ühenditeks.

Tähtsaim germaaniumi ühend on germaanium(IV)oksiid ehk germaaniumdioksiid GeO_2, mis on valge kristalne aine. GeO_2 tarvi-

tatakse optilise klaasi valmistamisel. Germaanium(IV)oksiid on amfoteerne, kusjuures happelised omadused on tugevas ülekaalus. Leelistega reageerides moodustub *germanaat*(IV):

$$GeO_2 + 2NaOH = Na_2GeO_3 + H_2O$$

naatrium-germanaat(IV)

Küsimused.

1. Milline on õhu, vee ja hapete mõju germaaniumile?
2. Kus kasutatakse germaaniumi?
3. Millise iseloomuga (happelised, aluselised või amfoteersed) on germaaniumi oksiidid?
4. Millised redoksomadused on kahevalentse germaaniumi ühenditel?

§ 109. Tina. Maakoores sisaldub tina $6 \cdot 10^{-4}$%. Looduses leidub teda peamiselt tinakivina (SnO_2), millest teda saadaksegi. Kõige rikkamad tinamaagid sisaldavad veidi üle 5% Sn.

Tina on hõbevalge pehme metall, mis sulab temperatuuril 231,9 °C. Tavaline tina, mille tihedus on 7,3 g/cm³ ($7{,}3 \cdot 10^3$ kg/m³) on stabiilne ainult temperatuuril üle 13,2 °C. Sellest madalamal temperatuuril võib ta muutuda tina teiseks allotroopseks modifikatsiooniks — halliks tinaks, mille tihedus on 5,8 g/cm³ ($5{,}8 \cdot 10^3$ kg/m³). Üleminekul halliks tinaks tekib kristalne pulber. Seda nähtust nimetatakse tinakatkuks. Mida madalam on temperatuur, seda kiiremini toimub muundumine.

Sula tina tahkumisel moodustuvad suured kristallid. Tinapulkade paindumisel on kuulda iseloomulikku raginat, mis on tingitud kristallide hõõrdumisest üksteise vastu.

Tina saab kergesti valtsida õhukesteks lehekesteks. Tavalisel temperatuuril tina ei oksüdeeru õhus. Tina ei reageeri veega ning lahustub lahjendatud hapetes väga aeglaselt. Ammoniaagi vesilahuses tina praktiliselt ei lahustu, lahustub aga leeliste lahustes ja kontsentreeritud soolhappes, oksüdeerudes kahevalentseks:

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2$$

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Kontsentreeritud lämmastikhape oksüdeerib tina tinahappeks:

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO$$

Tina reageerimisel kuuma kontsentreeritud väävelhappega tekib neljavalentse tina sulfaat:

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Tina kasutatakse raua tinatamiseks. Tinaga kaetud raudplekk (nn. valge plekk) säilitab pika aja vältel hõbevalge pinna. Kui aga

kaitsekihti tekib pragu, siis vee ja õhuniiskusega kokkupuutumisel raud korrodeerub. Selle põhjuseks on galvaanipaari teke. Raud kui aktiivsem metall korrodeerub.

Tinutamiseks kasutatakse tina ning tina ja plii sulamit. Tina kuulub paljude sulamite koostisse. Suur tähtsus on *pronksil* (tina ja vase sulam), mida tarvitatakse nii kunsti- kui ka tööstuslike toodete valmistamiseks. Pronksi kasutamine kunstiteoste valamiseks põhineb asjaolul, et tardumisel tema ruumala suureneb ja ta täidab kõik vormi osad, tuues esile originaali kõige väiksemadki iseloomulikud jooned.

Ühendites on tina positiivselt kahe- ja neljavalentne.

Tina moodustab kaks oksiidi: musta tina(II)oksiidi SnO ja valge tina(IV)oksiidi ehk tinadioksiidi SnO_2. Esimest kasutatakse rubiinklaasi valmistamisel, teist glasuuride ja emailide koostises.

Tina(II)oksiid ei lahustu vees. Tina(II)hüdroksiid tekib valge sademena leeliste toimel kahevalentse tina sooladesse. $Sn(OH)_2$ on amfoteerne ühend. Lahustumisel leelises moodustub *stannaat*(II):

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{naatrium-stannaat(II)}}{Na_2SnO_2} + 2H_2O$$

Kahevalentse tina ühendid on redutseerivate omadustega. Näiteks tina(II)kloriid $SnCl_2$ redutseerib raud(III)kloriidi $FeCl_3$ raud(II)kloriidiks $FeCl_2$:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

Tina(II)kloriidi toimel sublimaadi lahusesse eraldub vaba metall:

$$SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg$$

Tina(IV)oksiid SnO_2 moodustub metalli pikaajalisel kuumutamisel õhus. SnO_2 on amfoteersete omadustega, kuid ülekaalus on happelised omadused. Tina(IV)oksiidile vastav tinahape H_2SnO_3 esineb kahes modifikatsioonis: α-tinahappena ja β-tinahappena[1].

α-tinahape moodustub ammoniaagi vesilahuse reageerimisel tina(IV)kloriidiga:

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = H_2SnO_3\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$$

α-tinahape reageerib nii hapete kui ka leelistega:

$$H_2SnO_3 + 4HCl = SnCl_4 + 3H_2O$$

$$H_2SnO_3 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + 2H_2O$$

[1] Tinahappel on muutuv koostis $SnO_2 \cdot xH_2O$.

Tinahappe soola Na_2SnO_3 nimetatakse *naatriumstannaat*-(IV)-ks. β-tinahape tekib tina oksüdeerimisel lämmastikhappega. Ta reageerib leelistega (moodustub stannaat(IV)), kuid ei reageeri hapetega.

Tina sooladest on suurim tähtsus tina(IV)kloriidil ehk tinatetrakloriidil $SnCl_4$ ja tina(IV)sulfiidil SnS_2. $SnCl_4$ on õhus suitsev vedelik, mis keeb temperatuuril 114 °C. Teda kasutatakse peitsimisvahendina riide värvimisel. SnS_2 on tahke kuldkollane vees lahustumatu aine. «Kassikulla» nime all kasutatakse teda puidust, kipsist ja teistest materjalidest esemete «kuldamiseks».

Küsimused ja harjutused.

1. Milline on õhu, vee, hapete ja leeliste mõju tinale?
2. Mida nimetatakse tinakatkuks?
3. Millised on tina oksiidide omadused?
4. Millistel tina ühenditel on redutseerivad omadused? Tuua näide (reaktsiooni võrrand).
5. Koostada tina ja lämmastikhappe vahelise reaktsiooni võrrand.

§ 110. Plii. Maakoores sisaldub pliid $1{,}6 \cdot 10^{-3}$%. Looduses leidub teda ühenditena. Plii tööstuslikul tootmisel on kõige tähtsam maak pliiläik ehk galeniit PbS.

Galeniidi särdamisel moodustuv plii(II)oksiid redutseeritakse söega:

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

$$PbO + C = Pb + CO$$

Plii on sinakashall, pehme ja raske metall, mille tihedus on 11,34 g/cm³ ($11{,}34 \cdot 10^3$ kg/m³). Plii sulab temperatuuril 327,4 °C. Ta on väga plastiline metall, seetõttu võib pliid tavalisel temperatuuril valtsida õhukeseks lehekeseks. Plii juhib halvasti soojust ja elektrit — 10—12 korda halvemini vasest. Väga madalal temperatuuril on ta juhtivus suurem.

Tavalisel temperatuuril kuivas õhus kattub plii oksiidikihiga, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Vesi üksi ei reageeri pliiga, kuid õhu juuresolekul lagundab plii aeglaselt vett:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Hapniku, vee ja süsinikdioksiidi juuresolekul korrodeerub plii kiiresti. Seejuures moodustub vees lahustuv pliivesinikkarbonaat $Pb(HCO_3)_2$:

$$2Pb + O_2 = 2PbO$$

$$PbO + CO_2 = PbCO_3$$

$$PbCO_3 + CO_2 + H_2O = Pb(HCO_3)_2$$

Kuivas hapnikus algab plii oksüdeerumine umbes 130 °C juures.

Soolhape ja lahjendatud väävelhape ei reageeri pliiga peaaegu üldse vastavate pliisoolade ($PbCl_2$, $PbSO_4$) vähese lahustuvuse tõttu. Kontsentreeritud väävelhape (üle 80%) lahustab pliid. Selle juures moodustub pliivesiniksulfaat $Pb(HSO_4)_2$.

Hapniku juuresolekul lahustub plii ka orgaanilistes hapetes, eriti etaanhappes (äädikhappes). Ta lahustub ka leelistes. Parim plii lahusti on lahjendatud lämmastikhape.

Pliid kasutatakse elektrikaablite isoleerimiseks ning pliiakumulaatorite plaatide valmistamiseks. Ta kuulub mitmesuguste sulamite koostisse. Neist suurima tähtsusega on babiidid, millest valmistatakse kuullaagreid. Babiitide põhikomponentideks on tina ja plii, millele on lisatud antimoni ja vaske, aga sageli ka kaltsiumi, kaadmiumi ja teisi metalle. Trükitina koosneb pliist, tinast ja antimonist. Pliid kasutatakse ka kuulide ja haavlite tootmisel ning kaitseks radioaktiivse kiirguse eest.

Ühendites esineb plii enamasti positiivselt kahevalentsena. Neljavalentse plii ühendid on tunduvalt vähem stabiilsed.

Plii moodustab rida oksiide, millest tähtsamad on plii(II)oksiid ehk pliisilu PbO, pliimennik Pb_3O_4 ja plii(IV)oksiid PbO_2.

Plii(II)oksiid, olenevalt valmistamisviisist, võib olla erineva värvusega — kollasest kuni punakaspruunini. PbO saadakse sula plii pikaajalisel kuumutamisel. PbO kasutatakse klaasitööstuses, värnitsa valmistamisel ning täitematerjalina akumulaatorites.

Pliimennik on punase värvusega aine. Teda saadakse plii(II)-oksiidi tugeval kuumutamisel õhus:

$$6PbO + O_2 = 2Pb_3O_4$$

Mennikut kasutatakse punase õlivärvi valmistamisel ja akumulaatorite plaatide tootmisel.

Plii(IV)oksiid on tumepruun pulber, mis moodustub tugevate oksüdeerijate reageerimisel plii(II)oksiidiga ja eraldub ka menniku kuumutamisel lahjendatud lämmastikhappega:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Pliioksiidid ei lahustu vees. Plii(II)oksiid ja plii(IV)oksiid on amfoteersed, kuigi viimasel on ülekaalus happelised omadused.

Plii(II)hüdroksiidi saadakse leeliste reageerimisel kahevalentse plii lahustuvate sooladega:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaNO_3$$

$Pb(OH)_2$ on vees praktiliselt lahustumatu amfoteerne aine. Tema reageerimisel leelistega tekib *plumbaat*(II):

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{naatrium-plumbaat(II)}}{Na_2PbO_2} + 2H_2O$$

Reageerimisel hapetega moodustab plii(II)hüdroksiid püsivaid kahevalentse plii soolasid. Enamik nendest on vees praktiliselt lahustumatud või vähelahustuvad. Tähtsamatest plii sooladest lahustuvad vaid kaks — nitraat ja etanaat (atsetaat).

Neljavalentse plii ühendid on energilised oksüdeerijad. Näiteks plii(IV)oksiid oksüdeerib kloriidioonid vabaks klooriks:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

PbO_2 tugevate oksüdeerivate omaduste tõttu kasutatakse teda akumulaatorite valmistamisel.

Plii sooladest on praktiline tähtsus järgmistel. Plii(II)hüdroksiidkarbonaat $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ — valge värvusega aine, kasutatakse valge värvina pliivalge nime all; pliietanaati (pliiatsetaati) $Pb(CH_3COO)_2$ — nimetatakse ka pliisuhkruks — kasutatakse kangaste värvimiseks. Pliikromaati $PbCrO_4$ kasutatakse kollase värvina (kroomkollane).

Plii sooli sisaldavad värvid tumenevad õhu käes seismisel (eluruumides). See on seletatav asjaoluga, et pliiühendite reageerimisel divesiniksulfiidiga (väävelvesinikuga) moodustub musta värvusega plii(II)sulfiid.

Plii ja kõik tema ühendid on mürgised.

Küsimused ja harjutused.

1. Milline ühend moodustub plii reageerimisel hapniku, süsinikdioksiidi ja veega? Koostada reaktsiooni võrrand.
2. Kirjutada tähtsamate pliioksiidide valemid. Kuidas neid nimetatakse?
3. Milline aine tekib kaaliumhüdroksiidi ja plii(II)hüdroksiidi vahelisel reaktsioonil? Kirjutada reaktsiooni võrrand.
4. Milliseid ühendeid nimetatakse plumbaatideks? Tuua näiteid.
5. Milliste redoksomadustega on plii(IV)oksiid? Tuua näide, kirjutada reaktsiooni võrrand.

Kõrvalalarühm

IV rühma kõrvalalarühma (titaani alarühma) metallide aatomitel on neli valentselektroni, neist kaks asetsevad välise energianivoo *s*-alanivoos ja kaks eelviimase energianivoo *d*-alanivoos (tabel 21).

Tabel 21

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Titaan	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Tsirkoonium	Zr	40	$\ldots 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$
Hafnium	Hf	72	$\ldots 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$

Titaani ja tema analoogide maksimaalne positiivne valents on neli. Muutudes neljavalentseks iooniks, on nende elementide konfiguratsioon analoogiline väärisgaaside elektronkonfiguratsiooniga. Titaani alarühma elementidel on aatomi välises energianivoos ainult kaks elektroni ja nad ei ole võimelised elektrone liitma.

§ 111. IV rühma kõrvalalarühma elementide omadused ja kasutamine. Titaan on looduses väga levinud ja kuulub paljude mineraalide koostisse. Tähtsaimad nendest on rutiil TiO_2 ja titaanmagnetiidid $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$. Tsirkooniumi sisaldub tsirkoonis $ZrSiO_4$ ja looduslikus tsirkooniumdioksiidis ZrO_2. Hafniumi leidub alati koos tsirkooniumiga.

Titaani alarühma elemente saadakse nende tetrakloriidide redutseerimisel magneesiumiga, näiteks:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

Vabas olekus on titaani alarühma elemendid terasega sarnanevad tüüpilised metallid. Titaan on kerge metall, mille tihedus on 4,54 g/cm³ ($4{,}54 \cdot 10^3$ kg/m³) ja mis sulab temperatuuril 1725 °C. Tsirkoonium sulab temperatuuril 1860 °C ja hafnium 2230 °C. Nende tihedused on vastavalt 6,5 g/cm³ ($6{,}5 \cdot 10^3$ kg/m³) ja 13,35 g/cm³ ($13{,}35 \cdot 10^3$ kg/m³).

Kõrgemal temperatuuril adsorbeerivad titaan, tsirkoonium ja hafnium aktiivselt gaase (H_2, O_2, N_2), mis muudab metallid rabedaks.

Tavalistes tingimustes on titaani alarühma elemendid vee ja õhu suhtes stabiilsed. Kõrgemal temperatuuril reageerivad nad halogeenide, väävli, lämmastiku ja süsinikuga.

Kuumutamisel lagundab titaan vett:

$$Ti + 2H_2O = TiO_2 + 2H_2$$

Titaan lahustub sool- ja väävelhappes, moodustades kolmevalentse metalli soolasid:

$$2Ti + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Titaani reaktsioonil lämmastikhappega tekib praktiliselt lahustumatu metatitaanhape:

$$3Ti + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2TiO_3 + 4NO$$

Kõik kolm metalli (Ti, Zr, Hf) lahustuvad vesinikfluoriidhappes ja kuningvees:

$$3Zr + 12HCl + 4HNO_3 = 3ZrCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Titaani ja tsirkooniumi kasutatakse terase sulatamisel ühtlase, gaasidevaba terase saamiseks. Rauasulameid titaani ja tsirkooniumiga (ferrotitaan ja ferrotsirkoonium) kasutatakse lisanditena eriteraste tootmisel. Terase omadused paranevad tunduvalt juba tuhandiku osa titaani lisamisel. Titaanist ja tsirkooniumist valmistatakse tuumareaktorite detaile.

Titaan ja tsirkoonium on tulevikumetallid. Nende sulamid on väga vastupidavad ja korrosioonikindlad, korrosioonikindlamad kui roostevabast terasest esemed. Tänu nendele omadustele ja suhteliselt väikesele tihedusele kasutatakse titaani ja tsirkooniumi kui erakordselt hinnalisi materjale üha enam mitmesuguste konstruktsioonide valmistamisel.

Hafniumi kasutatakse raadio-, elektro- ja röntgentehnikas.

Titaani alarühma elementide karbiidid on raskesti sulavad kristalsed ained. Sulam, mis koosneb 80% titaankarbiidist (TiC) ja 20% hafniumkarbiidist (HfC), sulab temperatuuril 4215 °C.

Titaan moodustab järgmisi oksiide: titaan(II)oksiid TiO, titaan(III)oksiid Ti_2O_3 ja titaan(IV)oksiid ehk titaandioksiid TiO_2. Esimene nendest on aluseline oksiid. Temale vastavad soolad on ebapüsivad.

Titaan(III)oksiid ja titaan(III)hüdroksiid on aluselise iseloomuga. Nad reageerivad hapetega. Moodustunud soolad on tugevad redutseerijad. Kõige püsivam on titaan(IV)oksiid TiO_2. Tsirkoonium ja hafnium moodustavad vastavalt ZrO_2 ja HfO_2.

Neljavalentse titaani, tsirkooniumi ja hafniumi oksiididel ja hüdroksiididel on amfoteerne iseloom, kusjuures nii happelised kui ka aluselised omadused on nõrgalt väljendatud. Nende aluselised omadused suurenevad titaani alarühma elementide järjenumbri suurenemisega.

Neljavalentsete metallide hüdroksiidid lahustuvad tugevates hapetes:

$$Ti(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Ti(SO_4)_2 + 4H_2O$$

Neljavalentse titaani ja tema analoogide soolad vesilahustes hüdrolüüsuvad. Seejuures moodustuvad kahevalentsed ioonid TiO^{2+}, ZrO^{2+} ja HfO^{2+}, näiteks:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O \rightleftarrows TiOSO_4 + H_2SO_4$$

Ioonilisel kujul:

$$Ti^{4+} + H_2O \rightleftarrows TiO^{2+} + 2H^+$$

Neljavalentse titaani, tsirkooniumi ja hafniumi happelised omadused ilmnevad tema kokkusulatamisel metalli oksiidide ja leelistega. Moodustunud sooli nimetatakse vastavalt *titanaatideks*, *tsirkonaatideks* ja *hafnaatideks*, näiteks:

$$ZrO_2 + 2KOH = K_2ZrO_3 + H_2O$$

Titaani alarühma metallide ühenditest on praktiline tähtsus raskesti sulaval titaan- ja tsirkoonium(IV)oksiidil. Titaan(IV)-oksiidist valmistatakse suure kattevõimega valget õlivärvi, nn. titaanvalget ning teda tarvitatakse raskesti sulava klaasi, glasuuride ja emaili tootmisel. Tsirkoonium(IV)oksiidi kasutatakse tulekindla materjalina, samuti ka emailide koostises.

Praktilist tähtsust omab ka baariumtitanaat $BaTiO_3$. Ülikõrge dielektrilise läbitavuse tõttu kasutatakse $BaTiO_3$ suure mahtuvusega kondensaatorite valmistamiseks.

Küsimused.

1. Milline on vee ja õhu toime titaani alarühma metallidesse?
2. Millised omadused on titaani alarühma elementide karbiididel?
3. Milliseid oksiide moodustavad titaan ja tema analoogid? Millised on oksiidide omadused?

XV PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI VIIES RÜHM

Pea-alarühm

V rühma pea-alarühma elementide aatomite välises energianivoos on viis elektroni — kaks *s*-alanivoos ja kolm *p*-alanivoos (tabel 22). Lämmastiku ja tema analoogide maksimaalne positiivne valents on 5.

Tabel 22

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Lämmastik	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Fosfor	P	15	$\ldots 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Arseen	As	33	$\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Antimon	Sb	51	$\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
Vismut	Bi	83	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

Lämmastiku alarühma elementidel on suurem afiinsus elektroni suhtes kui V rühma teistel elementidel. Lämmastik ja tema analoogid on aktiivsemad mittemetallid kui IV rühma pea-alarühma elemendid.

Lämmastiku alarühma elemendi järjenumbri suurenemisel tema mittemetallilised omadused märgatavalt nõrgenevad ning metallilised omadused tugevnevad. Sama seaduspärasus esineb ka IV rühma pea-alarühma elementidel. Antimonil ja vismutil on metallilised omadused tugevamad mittemetallilistest omadustest.

Alarühma tüüpilisemaks mittemetalliks on lämmastik.

§ 112. Lämmastik. Lämmastik esineb vabas olekus õhu koostises. Keeruliste orgaaniliste ühenditena — valkudena — kuulub lämmastik kõigi taimsete ja loomsete organismide koostisse. Anorgaanilistest lämmastikuühenditest leidub naatriumsalpeetri $NaNO_3$ lademeid Tšiilis. Tööstuslikult toodetakse lämmastikku õhust.

Lämmastik on värvuseta, lõhnata ja maitseta vees vähe lahustuv gaas.

Tavalisel temperatuuril on lämmastik keemiliselt väga inertne. Kuumutamisel suureneb tema aktiivsus eriti metallide suhtes. Lämmastiku ühendeid metalliga nimetatakse *nitriididеks*.

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

Ühendit Ca_3N_2 nimetatakse kaltsiumnitriidiks. Väga kõrgel temperatuuril ühineb lämmastik vahetult ka hapniku ja vesinikuga.

Elementaarset lämmastikku kasutatakse ammoniaagi tootmiseks, elektrilampide täitmiseks, bensiinihoidlates bensiini pumpamisel ühest anumast teise ning inertse keskkonna loomiseks laboratooriumides.

Ammoniaak. Laboratooriumis saadakse ammoniaaki kuiva pulbrilise ammooniumkloriidi NH_4Cl ja kustutatud lubja segu kuumutamisel:

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

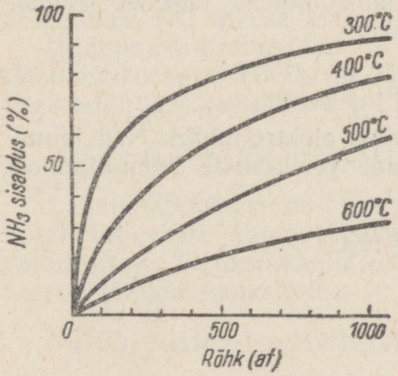
Tööstuses saadakse ammoniaaki lämmastiku ja vesiniku otsesel ühinemisel:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22\ kcal\ (+92{,}2\ kJ)$$

Süntees viiakse läbi temperatuuril 500—550 °C, kõrgemal rõhul ja katalüsaatori juuresolekul. Katalüsaatoriks on metalliline raud (raudkäsn), millele lisatakse alumiinium- ja kaaliumoksiidi pisilisandeid. Temperatuuri tõstmisega põhjustatud tasakaalu nihkumine vesiniku ja lämmastiku tekke suunas kompenseeritakse rõhu suurendamisega (joonis 97).

Ammoniaak on iseloomuliku lõhnaga värvuseta gaas. Tema põlemisel hapnikus tekivad vesi ja vaba lämmastik:

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



Joon. 97. Rõhu ja temperatuuri mõju ammoniaagi saagisele.

Ammoniaaki kasutatakse peamiselt lämmastikhappe ja lämmastikväetiste tootmisel. Vedela ammoniaagi aurustumisel neeldub suur hulk soojust, ühe mooli ammoniaagi kohta 5,6 kcal (23,5 kJ). Sellel põhineb vedela ammoniaagi kasutamine külmutusmasinates.

Ammoniaak lahustub väga hästi vees: 1 ruumalas vees lahustub umbes 700 ruumala ammoniaaki. Ammoniaagi kontsentreeritud vesilahus sisaldab 25% NH_3 ning tema tihedus on 0,91 g/cm^3 ($0{,}91 \cdot 10^3$ kg/m^3). Ammoniaagi vesilahust nimetatakse rahvapäraselt *nuuskpiirituseks*. Ammoniaagi reageerimisel veega moodustub $NH_3 \cdot H_2O$ — ammoniaakhüdraat, mis lahuses osaliselt dissotsieerub. Seejuures tekib lahusesse ammooniumi (NH_4^+) kompleksioon:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Ammoniaakhüdraadis on vee ja ammoniaagi molekulide vahel vesinikside. Kuna vesilahuses on tasakaal nihutatud tugevasti vasakule, siis on hüdroksiidioonide sisaldus lahuses väike. Seepärast on ammoniaagi vesilahusel nõrk aluseline reaktsioon.

Ammoniaakhüdraadi reageerimisel hapetega moodustuvad ammooniumisoolad:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Iooniliselt:

$$NH_3 \cdot H_2O + H^+ = NH_4^+ + H_2O$$

Ühendit NH_4Cl nimetatakse ammooniumkloriidiks.

Gaasilise ammoniaagi ja vesinikkloriidi vahelisel reaktsioonil moodustub tihe valge udu, mis koosneb ammooniumkloriidi üliväikestest osakestest:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Kuumutamisel enamik ammooniumisooladest laguneb ammoniaagiks ja vastavaks happeks, näiteks:

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

Kõik ammooniumisoolad on tugevad elektrolüüdid. Nad lahustuvad hästi vees. Ammooniumisoolade vesilahuste kuumutamisel leelistega eraldub ammoniaak:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 \uparrow + H_2O$$

Iooniliselt:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \uparrow + H_2O$$

Ammooniumkloriidi kasutatakse galvaanielementides, värvimistöödel ja metallide jootmisel. Kuumutamisel ammooniumkloriid laguneb ammoniaagiks ja vesinikkloriidiks. Gaasilise vesinikkloriidi ja metalli oksiidi vahelisel reaktsioonil moodustuvad ühendid on kergesti eraldatavad töödeldava metalli pinnalt.

Lämmastiku ühendid hapnikuga. Lämmastik moodustab hapnikuga mitu oksiidi.

Dilämmastikoksiid N_2O on värvuseta ja lõhnata gaas. Kuna ta suurtes kogustes mõjub erutavalt närvisüsteemile, siis nimetati varem N_2O ka «naerugaasiks». Kõrgel temperatuuril on dilämmastikoksiidil oksüdeerivad omadused.

Lämmastikoksiid NO on värvuseta gaas. Tavalisel temperatuuril oksüdeerub ta õhuhapniku toimel:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Lämmastikdioksiid NO_2 on pruun, mürgine, iseloomuliku lõhnaga gaas. Tal on tugevad oksüdeerivad omadused. Jahutamisel muutub NO_2 oksiidiks N_2O_4. Dilämmastiktetroksiid N_2O_4 on kristalne aine, mis sulab temperatuuril $-10\,°C$.

Dilämmastiktrioksiid N_2O_3 on tumesinine vedelik. Temperatuuril $-2\,°C$ ta laguneb lämmastikoksiidiks ja lämmastikdioksiidiks.

Dilämmastikpentoksiid N_2O_5 on tahke kristalne aine, mis sulab temperatuuril 30 °C. Kuumutamisel N_2O_5 laguneb lämmastikdioksiidiks ja hapnikuks:

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

Kõikidest oksiididest ainult NO moodustub lämmastiku ja hapniku otsesel ühinemisel.

$$N_2 + O_2 = 2NO - 43{,}2 \text{ kcal (ehk } -181 \text{ kJ)}$$

Lämmastikoksiidi moodustumine on endotermiline protsess, mille toimumiseks on vaja lähteaineid tugevalt kuumutada. Kuid ka temperatuuril 3000—4000 °C on saagis vaid 2—3%. Atmosfääris moodustub NO äikese ajal.

Dilämmastiktrioksiidile ja dilämmastikpentoksiidile vastavad lämmastikushape HNO_2 ja lämmastikhape HNO_3. Nende hapete segu tekib lämmastikdioksiidi lahustumisel vees:

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

Lämmastikushape on nõrk ja väga ebapüsiv hape. Ta on tuntud ainult tugevasti lahjendatud vesilahustes. HNO_2 on oksüdeerivate omadustega. Ta oksüdeerib jodiidioonid vabaks joodiks ning redutseerub lämmastikoksiidiks:

$$2HNO_2 + 2HI = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Tugevamate oksüdeerijate toimel esineb lämmastikushape redutseerijana, oksüdeerudes ise lämmastikhappeks:

$$HNO_2 + NaClO = HNO_3 + NaCl$$

Enamik lämmastikushappe sooli lahustub hästi vees.

Laboratooriumis saadakse lämmastikhapet naatriumnitraadi kuumutamisel kontsentreeritud väävelhappega:

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

Kuumutamisel ja valguse mõjul laguneb HNO_3 veeks, hapnikuks ja lämmastikdioksiidiks:

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

Lagunemisel eralduva lämmastikdioksiidi tõttu on lämmastikhape punakaspruuni värvusega. Sellist lämmastikhapet nimetatakse *suitsevaks lämmastikhappeks.*

Tööstuses toodetakse lämmastikhapet peamiselt ammoniaagi oksüdeerimisel õhuhapnikuga katalüsaatori juuresolekul. Ammoniaagi oksüdeerumisel moodustuvad lämmastikoksiid ja vesi:

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

Lämmastikoksiid ühineb kergesti õhuhapnikuga:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Lämmastikdioksiidi lahustumisel vees õhuhapniku juuresolekul tekib lämmastikhape:

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

Lämmastikhape on värvuseta vedelik. Tema tihedus on 1,53 g/cm³ ($1{,}53 \cdot 10^3$ kg/m³), ning keeb temperatuuril 86 °C. Veega seguneb HNO_3 igas vahekorras. Tavaliselt kasutatakse kontsentreeritud hapet, mis sisaldab 68% HNO_3 ja mille tihedus on 1,4 g/cm³ ($1{,}4 \cdot 10^3$ kg/m³).

Lämmastikhape on tugev hape. Tema kõige iseloomulikumaks omaduseks on oksüdeerimisvõime. Kontsentreeritud HNO_3 reageerimisel metallidega redutseerub ta alati NO_2 tekkeni, lahjendatud hape aga tavaliselt NO tekkeni. Kui hape on väga tugevasti lahjendatud, siis aktiivsete metallide (Zn, Mg) toimel ta redutseerub kuni vaba lämmastikuni N_2 ning isegi NH_4^+-ioonide tekkeni. Näitena toome mõned keemilised võrrandid:

$$Ag + 2HNO_3 \text{ (konts.)} = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 \text{ (lahj.)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$4Mg + 10HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
väga lahj.

Kõik metallid, välja arvatud kuld ja mõningad haruldased elemendid, reageerivad lämmastikhappega. Reaktsiooni tulemusena saadakse vees hästi lahustuvad nitraadid. Mittemetallide oksüdeerimisel lämmastikhappega tekivad vastava mittemetalli happed, näiteks:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Lämmastikhapet kasutatakse suitsuta püssirohu, lõhkeainete, mineraalväetiste, orgaaniliste värvide, tsellulooslakkide, filmilindi ja väävelhappe valmistamisel.

Kuivalt kuumutamisel kõik nitraadid lagunevad. Seejuures eraldub hapnik:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + O_2 + 4NO_2$$

Kaaliumnitraati kasutatakse musta püssirohu, ammooniumnitraati aga lõhkeainete valmistamisel.

L ä m m a s t i k v ä e t i s e d. Orgaaniliste ainete kõdunemisel mullas muutub lämmastik ammoniaagiks, mis hiljem oksüdeerub lämmastikhappeks. Lämmastikhappe tekkeprotsessi mullas, mis toimub eriliste bakterite toimel, nimetatakse *nitrifikatsiooniks*. Selle protsessi tulemusena moodustunud lämmastikhappe reageerimisel mullas leiduvate sooladega tekivad vees hästi lahustuvad nitraadid:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Lahustuvates lämmastikuühendites (näiteks kaltsiumnitraadis) leiduv lämmastik on taimede poolt hästi omastatav.

Lämmastikuvarude täienemine mullas toimub tänu atmosfääris toimuvatele elektrilahendustele, mille puhul moodustub alati teatav hulk lämmastikoksiide. Viimased annavad veega reageerimisel lämmastikhappe, mis mullas muutub nitraatideks. Mulla lämmastikuvarude suurendajaks on ka atmosfäärist lämmastikku fikseerivate bakterite, näiteks mügarbakterite elutegevus. Mõned neist elunevad liblikõieliste taimede juurtel. Atmosfääri lämmastiku sidumise võime on ka teistel mullas elunevatel bakteritel.

Peale selle eksisteerivad nn. *denitrifitseerivad* bakterid, kes lõhuvad nitraate, eraldades neist vaba lämmastikku. Selle tulemusena vähenevad omastatava lämmastiku varud mullas. Need varud vähenevad ka saagi koristamisel.

Nende kadude kompenseerimiseks viiakse mulda mineraalväetisi: ammooniumsulfaati $(NH_4)_2SO_4$, kaksiksoola $(NH_4)_2SO_4 \cdot$

· NH_4NO_3, kaltsiumnitraati $Ca(NO_3)_2$, karbamiidi $CO(NH_2)_2$, kaltsiumtsüaanamiidi $CaCN_2$. Mullas $CaCN_2$ pidevalt laguneb, eraldades ammoniaaki:

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

Ammoniaak adsorbeerub mullas ja teda kasutavad taimed.

Küsimused.

1. Milliseid ühendeid nimetatakse nitriididekś?
2. Millised ained moodustuvad ammoniaagi vesilahuse reageerimisel hapetega?
3. Millised on lämmastiku oksiidid? Milline neist moodustub lämmastiku ja hapniku otsesel ühinemisel?
4. Millised ained tekivad lämmastikdioksiidi reageerimisel veega?
5. Millised on lämmastikhappe kõige iseloomulikumad omadused?

§ 113. Fosfor. Fosforit leidub looduses fosforiitide ja apatiitidena. Fosforiidid koosnevad peamiselt kaltsiumfosfaadist $Ca_3(PO_4)_2$, apatiidid sisaldavad peale $Ca_3(PO_4)_2$ veel kaltsiumkloriidi $CaCl_2$ ja kaltsiumfluoriidi CaF_2.

Vaba fosforit saadakse fosforiidi, liiva ja sõe segu kuumutamisel elektriahjus:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$$

Fosfor esineb mitme allotroopse modifikatsioonina, millest tähtsamad on valge ja punane fosfor. Valge fosfor on tahke kristalne aine, mille tihedus on 1,82 g/cm³ (1,82 · 10³ kg/m³), sulab temperatuuril 44 °C. Vees valge fosfor ei lahustu, kuid lahustub hästi süsinikdisulfiidis CS_2. Õhu käes valge fosfor oksüdeerub kiiresti, seejuures eralduv soojus on küllaldane fosfori süttimiseks. Et kaitsta valget fosforit oksüdeerumise eest, säilitatakse teda vee all. Valge fosfor on erakordselt tugev mürk. Kui kuumutada valget fosforit pikemat aega õhu juurdepääsuta temperatuurini 300 °C, siis muutub ta fosfori teiseks modifikatsiooniks, nn. punaseks fosforiks.

Punane fosfor ei ole mürgine, süttib temperatuuril 240 °C, ei lahustu süsinikdisulfiidis. Teda kasutatakse tuletikutööstuses. Ta kuulub tikukarbi süütepinna kattemassi koostisse.

Vaba fosfor, eriti valge fosfor on erakordselt aktiivne. Ta ühineb vahetult hapniku, halogeenide, väävli ja mõningate metallidega.

Fosforiühendid. Vesinikuga fosfor vahetult ei ühine. Seetõttu fosfori ühendid vesinikuga saadakse kaudselt. Fosfiin tekib soolhappe toimel *fosfiididesse*, s. o. metalli ja fosfori ühenditesse:

$$Mg_3P_2 + 6HCl = 2PH_3 + 3MgCl_2$$

Ühendit Mg_3P_2 nimetatakse magneesiumfosfiidiks.

Fosfiin on värvuseta, väga mürgine gaas.

Hapnikuga moodustab fosfor difosfortrioksiidi P_2O_3 ja difosforpentoksiidi P_2O_5. Esimene nendest tekib fosfori aeglasel oksüdeerumisel või fosfori põlemisel hapnikupuuduses. P_2O_5 moodustub fosfori põlemisel õhus või hapnikus. Ta on valge vettsiduv aine, mistõttu leiab kasutamist ainete kuivatamisel.

Difosforpentoksiidi lahustumisel külmas vees tekib metafosforhape HPO_3:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

Metafosforhappe lahuse kuumutamisel moodustub ortofosforhape:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Kõrgemal temperatuuril ortofosforhape muutub pürofosforhappeks $H_4P_2O_7$:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Fosforhappeid võib vaadelda kui difosforpentoksiidi ühinemisprodukte erineva vee molekulide arvuga:

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ metafosforhape
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ pürofosforhape
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ ortofosforhape

Praktilist tähtsust omab neist peamiselt ortofosforhape, mida nimetatakse lihtsalt fosforhappeks. Ta kuulub keskmise tugevusega hapete hulka. Tööstuses saadakse fosforhapet kontsentreeritud väävelhappe ja kaltsiumfosfaadi vahelisel reaktsioonil:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

Ortofosforhape moodustab läbipaistvaid värvusetuid kristalle. Vees lahustub ta väga hästi. H_3PO_4 ei ole redutseerija, kuna selles ühendis on fosfori positiivne valents maksimaalne. Oksüdeerivad omadused ei ole ortofosforhappele samuti iseloomulikud.

Kolmealuselise happena moodustab H_3PO_4 kolme liiki soolasid, näiteks

Na_3PO_4 — naatriumfosfaat,
Na_2HPO_4 — naatriumvesinikfosfaat,
NaH_2PO_4 — naatriumdivesinikfosfaat.

Kõik divesinikfosfaadid lahustuvad vees, vesinikfosfaatidest ja lihtfosfaatidest aga lahustuvad ainult naatrium-, kaalium- ja ammooniumfosfaat.

Fosforväetised. Taimed saavad fosforit mullast, kus ta leidub fosforhappe sooladena.

Kuna mulla fosforisisaldus pole suur, siis saagikuse suurendamiseks tuleb anda mullale täiendavalt fosforiühendeid — fosforväetisi. Tähtsamad fosforväetised on järgmised.

Superfosfaat — kaltsiumdivesinikfosfaadi ja kaltsiumsulfaadi segu. Teda saadakse loodusliku fosforiidi töötlemisel väävelhappega:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Kuna kaltsiumdivesinikfosfaat on vees lahustuv, siis temas sisalduv fosfor on taimede poolt hästi omastatav.

Pretsipitaat kujutab endast kaltsiumvesinikfosfaati. Teda saadakse kustutatud lubja ja fosforhappe vahelisel reaktsioonil:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot H_2O + H_2O$$

Kasutatakse ka segaväetisi, mis sisaldavad nii lämmastikku kui ka fosforit, *ammofossi* $NH_4H_2PO_4$ ja *diammofossi* $(NH_4)_2HPO_4$. Väga hinnaliseks väetiseks on *asofoska*, mis sisaldab lämmastikku, fosforit ja kaaliumi.

Keemilised taimekaitsevahendid. Põllumajanduskultuuride saagikuse suurendamisel on kõrvuti õige agrotehnika rakendamisega ja mitmesuguste väetiste kasutamisega suur tähtsus võitlusel taimehaiguste ning taimekahjuritega. Selleks kasutatakse nii orgaanilisi kui ka anorgaanilisi preparaate. Keemilisi taimekaitsevahendeid võib jagada rühmadesse.

Insektitsiidid. Need on ained kahjulike putukate hävitamiseks. Insektitsiidide hulka kuuluvad naatriumfluorosilikaat Na_2SiF_6, baariumkloriid $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, arseenishappe soolad (näiteks Na_3AsO_3), fosfororgaanilised ühendid ja teised keemilised ained.

Zootsiidid. Need on keemilised ained näriliste hävitamiseks. Näiteks tsinkfosfiid Zn_3P_2, talliumsulfaat Tl_2SO_4, süsinikdisulfiid CS_2 ning mõningad arseeniühendid.

Fungitsiidid. Neid aineid kasutatakse taimehaiguste vastu võitlemiseks. Fungitsiidide hulka kuuluvad vasksulfaat-5-vesi (vaskvitriol) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, sublimaat $HgCl_2$, formaliin ja teised orgaanilised ning anorgaanilised ained.

Herbitsiidid. Need on ained umbrohu hävitamiseks. Põllumajanduses on suur tähtsus selektiivsetel herbitsiididel, mis hävitavad umbrohu, kuid on praktiliselt ohutud põllumajanduskultuuridele. Külvi töötlemisel selektiivsete herbitsiididega ta puhastatakse umbrohust. Enamik üheaastasi ja kaheaastasi kõrrelisi ja mõned mitmeaastased umbrohud hävivad 1—3 nädala jooksul pärast herbitsiididega pritsimist. Üheks enamkasutatavaks herbitsiidiks on *simasiin*, mille koostist võib väljendada valemiga $C_7H_{12}N_5Cl$. Simasiini

abil õnnestub kahe-kolme päeva jooksul täielikult puhastada põld umbrohust.

Defoliandid. Nende ainete abil eemaldatakse enne lõikust taimede lehed. Lehtede eemaldamine kergendab tunduvalt puuvillapõõsaste mehhaniseeritud koristamist. Defoliantide kasutamisel langeb maha 95% puuvillapõõsaste lehtedest. Defoliantideks on kaltsiumtsüaanamiid $CaCN_2$, magneesiumperkloraat $Mg(ClO_4)_2$ jt.

Dessikandid. Neid aineid kasutatakse taimede kuivatamiseks. Samuti nagu defoliante, kasutatakse ka dessikante koristustööde mehhaniseerimise hõlbustamiseks. Siia rühma kuuluvad kaltsiumtsüaanamiid, magneesiumperkloraat ja teised preparaadid.

Vastavalt NLKP KK 1963. aasta detsembripleenumi otsusele suurendatakse herbitsiidide ja teiste taimekaitsevahendite toodangut 1970. aastaks 800—900 tuhande tonnini.

Küsimused.

1. Millised on tähtsamad fosfori allotroopsed modifikatsioonid?
2. Milliseid ühendeid nimetatakse fosfiidideks?
3. Millised on fosfori oksiidid?
4. Millised happed vastavad difosforpentoksiidile?
5. Milliseid sooli moodustab fosforhape?

§ 114. Arseeni alarühm. Arseen. Arseeni alarühma elementide — arseeni, antimoni ja vismuti aatomite välises energianivoos on sama palju elektrone kui lämmastiku ja fosfori aatomite välises energianivoos. Erinevused on eelviimase energianivoo ehituses. Arseeni alarühma elementide eelviimases energianivoos on 18 elektroni ($s^2p^6d^{10}$). Selle tõttu arseeni alarühma elementide omadused erinevad lämmastiku ja fosfori omadustest.

Arseeni, antimoni ja vismutit leidub looduses tavaliselt sulfiidsete maakidena. Näiteks: As_2S_3 — auripigment, FeAsS — arsenopüriit, Sb_2S_3 — antimoniit, Bi_2S_3 — vismutiin ehk vismutläik. Arseeni sisaldub maakoores $5{,}5 \cdot 10^{-4}$%. Vaba arseeni saadakse arsenopüriidi kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta:

$$FeAsS = FeS + As$$

Arseen kujutab enesest tumehalli, metalse läikega kristalset ainet, mille tihedus on 5,73 g/cm³ ($5{,}73 \cdot 10^3$ kg/m³). Kuumutamisel temperatuurini 633 °C ta sublimeerub. Arseen on väga rabe ning juhib üsna hästi soojust ja elektrit. Seega on arseenil metallidele iseloomulikke füüsikalisi omadusi. Keemilistest omadustest sarnaneb arseen palju rohkem mittemetallide kui metallidega.

Arseen reageerib soolhappega väga aeglaselt. Tema kokkusulatamisel leelisega moodustuvad arseenishappe soolad:

$$2As + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$

naatriumarsenaat(III)

Lämmastikhape ja kuningvesi oksüdeerivad arseeni arseenhappeks H_3AsO_4:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

Kuumutamisel ühineb arseen vahetult halogeenide ja väävliga. Arseeni ühendeid metallidega nimetatakse *arseniididеks*, näiteks Mg_3As_2 — magneesiumarseniid.

Arseeni kasutatakse haavlite ja šrapnellikuulide tootmisel, et suurendada nende tugevust. Teda kasutatakse veel lisandina mitmesuguste sulamite, nagu peegelpronksi, babiitide jt. valmistamisel.

Vesinikuga arseen vahetult ei ühine. Arseenvesinik ehk arsiin AsH_3 moodustub arseeniühendite redutseerimisel vesinikuga. Arsiin on värvuseta, väga mürgine, küüslaugu lõhnaga gaas.

Hapnikuga moodustab arseen kaks oksiidi: arseen(III)oksiidi ehk diarseentrioksiidi As_2O_3 ja arseen(V)oksiidi ehk diarseenpentoksiidi As_2O_5. Diarseentrioksiidi nimetatakse sageli valgeks arseenikuks. Tema lahustumisel vees tekib väga nõrk hape H_3AsO_3 — arseenishape, mis on tuntud ainult vesilahustes:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

Arseenishappe sooli saadakse As_2O_3 reageerimisel leelistega, näiteks:

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

Amfoteerse iseloomu tõttu reageerib diarseentrioksiid ka hapetega, näiteks:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Kolmevalentse arseeni ühendid on tugevad redutseerijad. Arseenishape redutseerib joodi joodvesinikhappeks. H_3AsO_3 oksüdeerub seejuures arseenhappeks H_3AsO_4:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HI$$

Kristalne, vees hästi lahustuv arseenhape on keskmise tugevusega elektrolüüt. Tema sooli nimetatakse *arsenaatideks*(V).

Arseeni ühendeid kasutatakse põllumajanduses taimekahjurite ja taimehaiguste vastu võitlemisel.

Arseen ja kõik tema ühendid on väga mürgised.

Küsimused.

1. Milliseid oksiide ja happeid moodustab arseen?
2. Milliste redoksomadustega on arseenishape ja tema soolad?
3. Kuidas nimetatakse arseenishappe ja arseenhappe sooli?

§ 115. **Antimon.** Antimoni sisaldub maakoores $2{,}3 \cdot 10^{-5}$%. Vaba antimoni saadakse sulfiidse maagi kuumutamisel õhus ja sellele järgneval oksiidi redutseerimisel sõega:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

$$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

Antimon on hõbevalge, metalse läikega metall, mille tihedus on 6,6 g/cm³ ($6{,}6 \cdot 10^3$ kg/m³). Antimon sulab temperatuuril 630,5 °C. Ta juhib soojust ja elektrit tunduvalt halvemini kui tüüpilised metallid. Suure rabeduse tõttu on antimon kergesti pulbristatav.

Tavalisel temperatuuril antimon õhus ei oksüdeeru. Vesi ja lahjendatud happed ei toimi antimonisse. Ta reageerib aeglaselt kontsentreeritud soolhappega. Hästi lahustub antimon kontsentreeritud lämmastikhappes. Antimoni ja lämmastikhappe vahel kulgevat reaktsiooni võib väljendada võrrandiga

$$3Sb + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3SbO_4 + 5NO$$

Antimoni kasutatakse paljude sulamite, nagu trükimetalli, laagrisulami jt. valmistamiseks.

Ühendites aktiivsete metallidega on antimon kolmevalentne. Antimoni ühendeid metallidega nimetatakse *antimoniididdeks* (näiteks Mg_3Sb_2 — magneesiumantimoniid). Antimoniidide ja lahjendatud soolhappe reageerimisel moodustub gaasiline ühend — *stibiin*:

$$\underset{\text{stibiin}}{Mg_3Sb_2} + 6HCl = 3MgCl_2 + 2SbH_3$$

Stibiin on väga ebapüsiv ühend.

Antimoni kuumutamisel õhus ta süttib ning tekib antimon(III)-oksiid ehk diantimontrioksiid Sb_2O_3. Viimane on amfoteerne oksiid, mille aluselised omadused on ülekaalus. Kuna diantimontrioksiid vees ei lahustu, siis vastav hüdroksiid $Sb(OH)_3$ saadakse leelise ja vees lahustuva kolmevalentse antimoni soola reageerimisel.

Antimon(III)hüdroksiid on amfoteersete omadustega. Tema lahustumisel hapetes tekivad kolmevalentse antimoni soolad:

$$Sb(OH)_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3H_2O$$

$Sb(OH)_3$ lahustumisel leelistes moodustuvad metaantimon(III)-happe $HSbO_2$ soolad:

$$Sb(OH)_3 + NaOH = \underset{\text{naatriumantimonaat(III)}}{NaSbO_2} + 2H_2O$$

Kolmevalentse antimoni soolad hüdrolüüsuvad vesilahustes, moodustades hüdroksiidsooli:

$$SbCl_3 + 2H_2O = Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Hüdrolüüsiprodukt eraldab kergesti ühe molekuli vett, muutudes oksiidsoolaks:

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl + H_2O$$

Ühendit SbOCl nimetatakse *antimonoksiidkloriidiks.*

Diantimonpentoksiidil ehk antimon(V)oksiidil Sb_2O_5 on peamiselt happelised omadused. Temale vastavad kolm hapet: orto-, meta- ja püroantimonhape (H_3SbO_4, $HSbO_3$, $H_4Sb_2O_7$). Kõigi nende hapete soolad on tuntud. Mõnedel neist on praktiline tähtsus.

Küsimused ja harjutused.

1. Milline on õhu, vee ja hapete mõju antimonile?
2. Millised on antimoni oksiidid? Millised on nende omadused, kas happelised, amfoteersed või aluselised?
3. Koostada reaktsiooni võrrand antimonhüdroksiidi ja happe ning antimonhüdroksiidi ja leelise vahelise reaktsiooni jaoks.

§ 116. Vismut. Vismutit leidub maakoores $3{,}4 \cdot 10^{-6}$%. Üheks vismuti saamise viisiks on sulfiidse maagi särdamine ja sellele järgnev oksiidi redutseerimine:

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2$$

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

Vismut on läikiv punakasvalge metall, mille tihedus on 9,84 g/cm³ ($9{,}84 \cdot 10^3$ kg/m³). Vismut sulab temperatuuril 271,3 °C. Tavalisel temperatuuril ta ei oksüdeeru ei kuivas ega niiskes õhus ega ka hapnikus. Õhus kuumutamisel kattub vismut õhukese oksiidikilega. Soolhape ega lahjendatud väävelhape ei toimi vismutile. Ta reageerib lämmastikhappe ja kontsentreeritud väävelhappega:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Vismut kuulub paljude kergesti sulavate sulamite koostisse. Neid sulameid kasutatakse trükikodades, mitmesugustes tuletõrjeseadistes ja mujal.

Ühendites on vismutil muutuv valents. Kõige püsivamad on kolmevalentse vismuti ühendid. Vismut(III)oksiid Bi_2O_3 ja vismuthüdroksiid $Bi(OH)_3$ on aluseliste omadustega. Nende reageerimisel hapetega moodustuvad soolad, näiteks:

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Vismuti soolad hüdrolüüsuvad vesilahustes, sest $Bi(OH)_3$ on nõrk alus. Hüdrolüüsiproduktideks on vees lahustumatute hüdroksiidsoolade segu:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiOH(NO_3)_2\downarrow + HNO_3$$

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3\downarrow + 2HNO_3$$

Kuumutamisel eraldub hüdroksiidsoolast molekul vett ja tekib *vismutoksiidnitraat* $BiONO_3$:

$$Bi(OH)_2NO_3 = BiONO_3 + H_2O$$

Küsimused.

1. Milliste hapetega vismut reageerib?
2. Milline on vee ja õhu toime vismutile?
3. Milliste omadustega (happeliste, amfoteersete, aluselistega) on vismut(III)-oksiid?

Kõrvalalarühm

V rühma kõrvalalarühma (vanaadiumi alarühma) elementidel on viis valentselektroni. Nendest kaks (nioobiumil üks) on paigutunud välise energianivoo *s*-alanivoosse, kolm eelviimase energianivoo *d*-alanivoosse (tabel 23).

Tabel 23

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Vanaadium	V	23	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$
Nioobium	Nb	41	$\ldots 3d^{10}4s^24p^64d^45s^1$
Tantaal	Ta	73	$\ldots 4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^36s^2$

Vanaadiumi alarühma elementidel on ülekaalus metallilised omadused.

§ 117. Vanaadiumi alarühma elementide omadused ja kasutamine. Vanaadiumi ja tema analooge võib saada aluminotermiliselt:

$$3V_2O_5 + 10Al = 5Al_2O_3 + 6V$$

Vanaadium, nioobium ja tantaal on väga kõvad, raskesti sulavad, terashalli värvusega metallid. Õhus nad ei oksüdeeru. Vanaadium lahustub lämmastikhappes, nioobium ja tantaal lämmastikhappe ja vesinikfluoriidhappe segus.

Neid metalle kasutatakse eriteraste ja mitmesuguste sulamite valmistamisel. Väikesed vanaadiumilisandid (0,2—0,3%) suurendavad tunduvalt terase sepistatavust, vastupidavust tõugetele ja löökidele, hõõrdetugevust ja rebimistugevust. Vanaadiumi sisaldav teras on asendamatu autotelgede ja teiste pidevalt põrutust taluvate detailide valmistamisel. Nioobiumi lisamine keevitatava konstruktsiooni terasele suurendab keevisõmbluste vastupidavust. Kuna tantaal on korrosioonikindel, kasutatakse teda arstiriistade ning keemiaaparatuuri valmistamisel.

Vanaadium- ja tantaalkarbiidi kasutatakse väga kõvade materjalide tootmiseks. Nioobiumi ja tantaali omadust absorbeerida suuri hulki gaase kasutatakse vaakuumelektrotehnikas.

Pulbrilistena ühinevad kõik vanaadiumi alarühma metallid kõrgemal temperatuuril halogeenide, väävli ja hapnikuga.

Vanaadium moodustab neli oksiidi: aluseliste omadustega VO ja V_2O_3, amfoteerse VO_2 ja happeliste omadustega V_2O_5. Vanaadium(II)oksiidi VO reageerimisel lahjendatud hapetega tekivad kahevalentse vanaadiumi soolad:

$$VO + H_2SO_4 = VSO_4 + H_2O$$

Vanaadium(III)oksiid V_2O_3 reageerib vesinikfluoriidhappe ja lämmastikhappega. Kahe- ja kolmevalentse vanaadiumi ühendid on tugevad redutseerijad.

Vanaadiumi alarühma elementide viievalentsetel oksiididel on happelised omadused, mis vähenevad reas V—Nb—Ta. Vanaadium(V)oksiidi ehk divanaadiumpentoksiidi V_2O_5 reageerimisel veega moodustub metavanaadiumhape HVO_3:

$$V_2O_5 + H_2O = 2HVO_3$$

V_2O_5 lahustumisel leelistes tekivad soolad, mida nimetatakse *vanadaatideks*:

$$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O$$

Nioobiumi ja tantaali vastavad ühendid — *niobaadid* ja *tantalaadid* — saadakse vastavate pentoksiidide (Nb_2O_5 ja Ta_2O_5) kokkusulatamisel leelistega.

Küsimused.

1. Milline on õhu mõju vanaadiumi alarühma metallidele? Milles lahustuvad need metallid?
2. Millisel nioobiumi ja tantaali omadusel põhineb nende kasutamine vaakuumelektrotehnikas?
3. Millised omadused on vanaadiumi alarühma elementide viievalentsetel oksiididel?

XVI PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI KUUES RÜHM

Pea-alarühm

VI rühma pea-alarühma (hapniku alarühma) elementidel on välises energianivoos kuus elektroni, neist kaks *s*-alanivoos ja neli p-alanivoos (tabel 24).

Tabel 24

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Hapnik	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Väävel	S	16	$\ldots 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Seleen	Se	34	$\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10} 3s^2 4p^4$
Telluur	Te	52	$\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$
Poloonium	Po	84	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$

Hapniku alarühma mittemetallid on keemiliselt aktiivsemad kui V rühma pea-alarühma vastavad elemendid. Omastades kaks elektroni, muutuvad selle alarühma elementide aatomid negatiivselt kahevalentseteks ioonideks. Ühendites metallidega ongi vaadeldavad elemendid kahevalentsed. Ühendites mittemetallidega on selle alarühma elementide maksimaalne valents 6+. Erandiks on ainult hapnik, mis reeglina on negatiivselt kahevalentne. Alarühma elemendi järjenumbri suurenemisel nõrgenevad tema mittemetallilised omadused.

§ 118. Hapnik. Hapniku üldhulk moodustab ligikaudu 50% õhu, vee ja maakoore massist. Vabas olekus leidub teda õhus. Peamine hulk hapnikku kuulub vee, mitmesuguste mineraalide ja kivimite ning samuti kõigi taimede ja loomade koostisse.

Tööstuses saadakse hapnikku vedelast õhust. Väga puhast hapnikku võib saada vee elektrolüüsil. Laboratooriumis saadakse hapnikku tavaliselt Berthollet' soola või kaaliumpermanganaadi kuumutamisel:

$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$

$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

Berthollet' soola lagunemise kiirendamiseks viiakse kuumutamine läbi mangaandioksiidi (katalüsaatori) juuresolekul.

Hapnik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Vees lahustub hapnikku vähesel hulgal: temperatuuril 20 °C ja rõhul 1 at (101,3 kN/m²) lahustub 3,1 ruumala hapnikku 100 ruumalas vees.

Hapnikku säilitatakse ja transporditakse terasballoonides, kus gaas on 150 at (15200 kN/m²) rõhu all. Hapnikuballoonid on värvitud siniseks ning varustatud pealkirjaga «Hapnik».

Hapnik moodustab ühendeid kõigi elementidega, välja arvatud väärisgaasid [1].

Põlevate gaaside põletamisel hapnikus saadakse tunduvalt kõrgem temperatuur kui nende gaaside põletamisel õhus. Seda kasutatakse metallide lõikamisel ja keevitamisel.

Hapnikku tarvitatakse keemia- ja metallurgiatööstuses. Seda kasutavad lendurid, tuukrid ja tuletõrjujad sissehingamiseks.

Vedela hapniku segu söepulbri ja puidujahuga nimetatakse *oksülikviidiks*. Tugeva lõhkevõime tõttu kasutatakse oksülikviite lõhketöödel. Tugevate oksüdeerivate omadustega vedelat hapnikku kasutatakse raketitehnikas.

Trihapnik ehk osoon. Hapniku allotroopne modifikatsioon trihapnik O_3 on gaasiline aine, mille molekulid koosnevad kolmest hapniku aatomist. Trihapnikku leidub väikestes hulkades õhus. O_3 tekib õhus äikese ajal. Tema saamiseks kasutatakse vaikse elektrilahenduse toimet hapnikusse:

$3O_2 = 2O_3 - 69$ kcal (ehk — 289,1 kJ)

Trihapnik on helesinise värvusega, iseloomuliku lõhnaga gaas, mis lahustub vees tunduvalt paremini kui hapnik: tavalisel temperatuuril lahustub 100 ruumalas vees umbes 45 ruumala trihapnikku.

Puhas trihapnik on kergesti plahvatav. Ta on tunduvalt tugevam oksüdeerija kui hapnik. See seletub trihapniku molekuli lagunemisega:

$O_3 = O_2 + O$

Moodustunud monohapnik on erakordselt aktiivne.

Hapnik ei reageeri hõbedaga ka kõrgel temperatuuril, trihapniku toimel aga oksüdeerub hõbe kiiresti. Hõbeda pinnal tekib oksiidikiht:

$2Ag + 2O_3 = Ag_2O_2 + 2O_2$

Tugeva oksüdeerijana surmab trihapnik baktereid. Seetõttu kasutatakse teda vee ja õhu desinfitseerimiseks.

[1] On saadud ksenooni ühenditest hapnikuga — XeO_3, XeO_4. *Toim.*

Küsimused.

1. Mispärast ei ole hapnikul muutuvat valentsi?
2. Mida nimetatakse oksülikviitideks? Kus neid kasutatakse?
3. Milline on trihapniku kõige iseloomulikum omadus?

§ 119. Õhu koostis ja omadused. Maakera ümbritsev atmosfäär koosneb õhust. Õhk on gaaside segu, mille koostisosad jaotatakse kolme rühma: *püsivad, muutuvad* ja *juhuslikud.*

Püsivateks koostisosadeks on lämmastik, hapnik ja väärisgaasid (tabel 25). Püsivate koostisosade suhteline sisaldus õhus on kõikides maakera kohtades praktiliselt konstantne. Väärisgaasidest sisaldub õhus kõige rohkem argooni (ruumala järgi ligikaudu 0,93%).

Muutuvateks koostisosadeks on süsinikdioksiid ja veeaur. CO_2 tekib looduses põlemisel, hingamisel ja mädanemisel ning vulkaanipursetel. Süsinikdioksiidi sisaldus õhus on keskmiselt 0,3% (ruumala järgi). Kõrvuti CO_2 juurdetulekuga õhku esineb ka tema osaline kadu, sest ta neeldub taimedes ning võtab osa mõningatest keemilistest protsessidest.

Tabel 25

Õhu koostisosa	sisaldus, %	
	ruumala järgi	massi järgi
N_2	78,08	75,46
O_2	20,95	23,19
CO_2	0,03	0,05
Väärisgaasid	0,94	1,30

Veeauru sisaldus õhus oleneb koha geograafilisest asendist ja temperatuurist. Mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem veeauru õhk sisaldab. Meie laiuskraadil kõigub see 0,2—0,5% vahel (massi järgi).

Juhuslikeks koostisosadeks on tolm, ammoniaak, vääveldioksiid, divesiniksulfiid ja lämmastikoksiidid. Nende sisalduse määravad kohalikud tingimused.

1 liiter puhast õhku kaalub normaaltingimustel 1,293 g. Seega õhu keskmine molekulmass on $22{,}4 \cdot 1{,}293 = 29$.

Temperatuuril alla $-140\,°C$ ja rõhul umbes 40 at (4000 kN/m²) muutub õhk läbipaistvaks värvuseta vedelikuks. Vedelat õhku säilitatakse klaasnõudes (nn. Dewari anumates), mille kahekordsete seinte vahelt on õhk välja pumbatud. See vähendab tunduvalt soojusvahetust nõus sisalduva aine ja nõud ümbritseva keskkonna vahel.

Vedel õhk keeb temperatuuril −192 °C, kusjuures algul lendub peamiselt hapnik (keeb −196 °C). Järgmisena lendub argoon (keeb −186 °C). Järele jääb peaaegu puhas hapnik, mis keeb temperatuuril −183 °C. Vedela õhu kasutamine tehnikas lämmastiku, hapniku ja argooni saamiseks põhinebki keemispunktide erinevusel.

Kuna hapnik veeldub kergemini kui lämmastik, siis hapnikusisaldus vedelas õhus on 2,5 korda suurem kui atmosfääris. Seetõttu põlemine vedelas õhus toimub tunduvalt intensiivsemalt kui atmosfääriõhus. Paljude vedela õhuga jahutatud ainete omadused muutuvad. Kumm muutub nii rabedaks, et löögi mõjul võib teda purustada väikesteks tükikesteks.

Küsimused

1. Millised on õhu püsivad, muutuvad ja juhuslikud koostisosad?
2. Milline on puhta õhu protsentuaalne koostis (ruumala järgi)?
3. Millised on vedela õhu omadused?

§ 120. Väävel. Väävlit on maakoores $5 \cdot 10^{-2}\%$. Ta esineb looduses nii ehedalt kui ka mitmesuguste ühendite koostises. Tähtsamateks maakideks on väävli ühendid mitmesuguste metallidega, nagu FeS_2 — püriit, ZnS — sfaleriit ehk tsinkhelk, PbS — galeniit ehk pliiläik ja Cu_2S — kalkosiin ehk vaskläik. Väga levinud on ka mõned väävelhappe soolad nagu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — kips, $CaSO_4$ — anhüdriit ja $BaSO_4$ — raskepagu.

Väävlit toodetakse peamiselt looduslikust ehedast väävlist. Mõnedes meie maa rajoonides asuvad eheda väävli kihid maapinna lähedal, mistõttu nende ekspluateerimist teostatakse lahtisel kaevandamisel.

Väävel moodustab mitu allotroopset modifikatsiooni, millest kõige püsivam on rombiline väävel. Looduses esinev väävel on rombilises modifikatsioonis. Rombiline väävel on kollase värvusega kristalne aine, mille tihedus on 2,07 g/cm³ ($2{,}07 \cdot 10^3$ kg/m³). Ta juhib halvasti soojust ja elektrit, ei lahustu vees, lahustub aga benseenis ja eriti hästi süsinikdisulfiidis.

Väävel võib esineda oksüdeerijana. See ilmneb gaasilise vesiniku juhtimisel üle sula väävli (temperatuuril umbes 350 °C):

$$H_2 + S = H_2S$$

Kuumutamisel reageerib väävel paljude metallidega, näiteks:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

$$Zn + S = ZnS$$

Reageerimisel väga aktiivsete mittemetallidega on väävel redutseerijaks:

$$S + 3F_2 = SF_6$$

$$S + O_2 = SO_2$$

Väävlit kasutatakse mitmete värvide, süsinikdisulfiidi CS_2, diväävelditikloriidi S_2Cl_2 ja musta püssirohu tootmisel, pürotehnikas ja tuletikutööstuses. Kummitööstuses kasutatakse väävlit vulkaniseerimisel. Väävlit ja väävliühendeid kasutatakse põllumajanduskahjurite vastu võitlemisel.

Divesiniksulfiid. Divesiniksulfiid ehk väävelvesinik H_2S esineb looduses vulkaanilistes gaasides ja mineraalallikate vetes. Teda tekib ka valkainete lagunemisel. Laboratooriumis saadakse divesiniksulfiidi soolhappe või lahjendatud väävelhappe reageerimisel raud(II)sulfiidiga:

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

Iooniliselt:

$$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$

Divesiniksulfiid on mädamunalõhnaga värvuseta gaas. Ta on väga mürgine. Divesiniksulfiid põleb õhus sinaka leegiga, moodustades vääveldioksiidi ja vee:

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

Õhu mitteküllaldasel juuresolekul eraldub vaba väävel:

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

Divesiniksulfiid lahustub vees. Happeliste omadustega lahust nimetatakse divesiniksulfiidveeks või divesiniksulfiidhappeks. Ta kuulub väga nõrkade hapete hulka. Kahealuselise happena dissotsieerub H_2S kahes astmes:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

Divesiniksulfiid on tugev redutseerija. Ta redutseerib vaba joodi vesinikjodiidiks ehk joodvesinikuks:

$$H_2S + I_2 = S + 2HI$$

Divesiniksulfiidhape moodustab kaks rida soolasid. Lihtsoolaadest lahustuvad vees ainult leelismetallide ja leelismuldmetallide sulfiidid ning ammooniumsulfiid. Ülejäänud sulfiididest ei lahustu mõned (CuS, Ag_2S, PbS) ka paljudes hapetes.

Sulfiide saadakse vahetusreaktsiooni tulemusena, näiteks

$$ZnCl_2 + Na_2S = ZnS\downarrow + 2NaCl$$

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3$$

V ä ä v l i ü h e n d i d h a p n i k u g a. Väävli oksiididest omavad praktilist tähtsust SO_2 — vääveldioksiid (väävlisgaas) — ja SO_3 — vääveltrioksiid.

Vääveldioksiid tekib väävli põletamisel õhus või hapnikus. Temperatuuril −10 °C SO_2 veeldub. Ta lahustub hästi vees. Tavalisel temperatuuril lahustub 1 ruumalas vees umbes 40 ruumala vääveldioksiidi. Suurel hulgal vääveldioksiidi tarvitatakse väävelhappe tootmiseks. Tekstiilitööstuses kasutatakse SO_2 villa ja siidi pleegitamiseks, naftatööstuses õlide puhastamiseks. Teda kasutatakse veel puuviljade ning juurviljade konserveerimisel, keldrite ja võlvialuste desinfitseerimisel ja mujal.

Vääveldioksiidi lahustumisel vees moodustub ebapüsiv kahealuseline väävlishape H_2SO_3. SO_2 vesilahuses esinevat tasakaalu kirjeldab järgmine skeem:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$$

Väävlishape on keskmise tugevusega elektrolüüt. Tal on nii redutseerivad kui ka oksüdeerivad omadused. Iseloomulikumad on protsessid, kus väävlishape esineb redutseerijana. Väävlishappe lahuse seismisel õhus ta oksüdeerub väävelhappeks:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

Halogeenide toimel oksüdeerub väävlishape väga kiiresti:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Tugevate redutseerijatega reageerimisel võib väävlishape olla oksüdeerijaks:

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O$$

Väävlishape moodustab kaks rida soolasid — lihtsoolad ja vesiniksoolad. Mitmetel vesiniksulfititel on suur tähtsus tehnikas. Kaltsiumvesiniksulfitit $Ca(HSO_3)_2$ kasutatakse puidu ümbertöötamisel sulfittselluloosiks, millest valmistatakse paberit; naatriumvesiniksulfitit $NaHSO_3$ aga kloori jälgede kõrvaldamiseks pleegitatud kangastest:

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

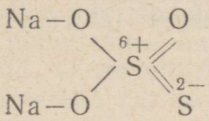
Kui keeta naatriumsulfiti Na_2SO_3 vesilahust väävliga, moodustub tiovääveihappe $H_2S_2O_3$ sool — *naatriumtiosulfaat* $Na_2S_2O_3$:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Iooniliselt:

$$SO_3^{2-} + S = S_2O_3^{2-}$$

Naatriumtiosulfaadi struktuurvalemist on näha, et üks väävli aatom on positiivselt kuuevalentne, teine aga negatiivselt kahevalentne:



Vabas olekus ei ole tiovääveihapet saadud. Naatriumtiosulfaadi ja tugeva happe vaheline reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi järgi:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O$$

Iooniliselt:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S + SO_2 + H_2O$$

Naatriumtiosulfaadil on redutseerivad omadused:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S$$

Iooniliselt:

$$S_2O_3^{2-} + Cl_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- + S$$

Hõbebromiidiga moodustab naatriumtiosulfaat vees lahustuva komplekssoola:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Iooniliselt:

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

Sellel reaktsioonil põhineb naatriumtiosulfaadi kasutamine fotograafias ilmutatud fotoplaadi ja fotopaberi kinnitamiseks.

Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi oksüdeerimisel hapnikuga katalüsaatori juuresolekul:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Vääveltrioksiid on värvuseta vedelik, mis keeb temperatuuril 45 °C ja tahkub temperatuuril 17 °C. Alla 25 °C läheb SO_3 järk-järgult üle teise vormi — ta muutub valgeteks siidjateks kristallideks.

SO_3 on tugev oksüdeerija. Vääveltrioksiidiga kokku puutudes fosfor süttib. Vääveltrioksiidi reageerimisel veega moodustub väävelhape. Reaktsioon on eksotermiline.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 20 \text{ kcal (ehk } +83{,}8 \text{ kJ)}$$

Tööstuses saadakse väävelhapet kahel meetodil: *kontaktmeetodil* ja *nitroosmeetodil*. Mõlemal juhul kasutatakse lähteainena peamiselt püriiti (FeS_2). Erilistes ahjudes toimub püriidi särdamine. Selle tulemusena saadakse väävelhappe tootmise lähteaine — vääveldioksiid:

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

NLKP KK detsembripleenumil (1963. a.) osutati vajadusele kasutada väävelhappe tootmiseks toorainena looduslikku väävlit ning värvilise metallurgiatööstuse ja nafta ümbertöötamise tööstuse heitgaase.

Väävelhappe tootmine nitroosmeetodil viiakse läbi nn. nitroosi abil. Nitroosiks nimetatakse väävelhapet, mis sisaldab lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi. Vääveldioksiid reageerib lämmastikdioksiidi ja veega:

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

Tekkinud lämmastikoksiid reageerib õhuhapnikuga ja muutub jälle lämmastikdioksiidiks. Seega on NO katalüsaatoriks.

Kontaktmeetodil on katalüsaatoriks vanaadium(V)oksiid (divanaadiumpentoksiid) V_2O_5. Reaktsioon kulgeb temperatuuril umbes 450 °C. Tekkinud vääveltrioksiid absorbeeritakse 95%-lises väävelhappes, mis vääveltrioksiidiga küllastudes muutub *oleumiks*.

Vääveltrioksiid reageerib osaliselt väävelhappega, moodustades diväävelhappe ehk püroväävelhappe $H_2S_2O_7$:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

Diväävelhappe lahjendamisel veega tekib uuesti väävelhape:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

Keemiliselt puhas väävelhape on värvuseta õline vedelik. Õlise välimuse pärast nimetati teda varem ka *vitriolõliks*. H_2SO_4 on vähelenduv hape, mis keeb temperatuuril 338 °C. Müügil oleva väävelhappe tihedus on 1,84 g/cm³ ($1{,}84 \cdot 10^3$ kg/m³) ning ta sisaldab 96% H_2SO_4. Kontsentreeritud väävelhappe lahustumisel vees toimub tema hüdratatsioon, millega kaasneb suure hulga soojuse eraldumine.

Väävelhape «neelab» ahnelt veeauru, mistõttu teda sageli kasutatakse gaaside kuivatamiseks. Kontsentreeritud väävelhape söestab süsivesikute klassi kuuluvaid orgaanilisi aineid. See on seletatav võimega absorbeerida vett. Süsivesikute (näiteks sahharoosi) koostisse kuuluvad vesinik ja hapnik samasuguses kaalulises vahekorras nagu vee koostises. Väävelhape võtab süsivesikutelt vesiniku ja hapniku ning süsinik eraldub söena:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O$$

Väävelhape on tugev hape, tema vesilahused juhivad hästi elektrit. Nagu näha jooniselt 98, juhib elektrit kõige paremini 30%-lise väävelhappe vesilahus.

Kuumutamisel on kontsentreeritud väävelhape üsna tugev oksüdeerija. Olenevalt metalli aktiivsusest võivad happe molekulid redutseeruda kas vääveldioksiidiks, vabaks väävliks või divesiniksulfiidiks. Näitena vaatleme vase ja tsingi reaktsioone kontsentreeritud väävelhappega:

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

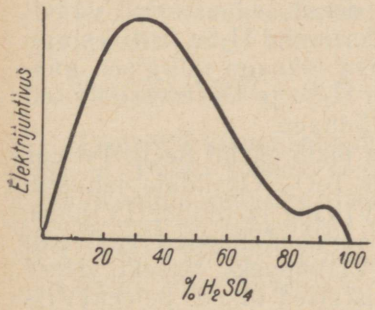
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Kontsentreeritud väävelhape oksüdeerib ka mittemetalle. Söe kuumutamisel kontsentreeritud väävelhappega tekib süsinikdioksiid:

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

Kõigist hapetest kõige rohkem kasutatakse väävelhapet. Peamisteks väävelhappe kasutajateks on mineraalväetiste ja lõhkeainete tööstus. Peale selle kasutatakse teda peaaegu kõikide teiste hapete saamiseks nende sooladest, paljude värvainete valmistamisel, vitriolide saamiseks, nafta destillatsiooniproduktide ja koksikeemiatööstuse saaduste (benseen, tolueen) puhastamiseks. Väävelhapet kasutatakse ka metallurgiatööstuses.

Kahealuselise happena moodustab H_2SO_4 lihtsoolasid ja vesiniksoolasid. Enamik väävelhappe sooladest (sulfaatidest) on vees



Joon. 98. Väävelhappe vesilahuse erijuhtivuse sõltuvus happe kontsentratsioonist.

hästi lahustuvad. Praktiliselt lahustumatud on ainult $BaSO_4$, $SrSO_4$ ja $PbSO_4$. $CaSO_4$ on vähelahustuv.

Vase, raua, tsingi ja mõnede teiste metallide sulfaate, mis sisaldavad molekuli koostises kristallisatsioonivett, nimetatakse vitriolideks. Näiteks vasksulfaat-5-vesi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — vaskvitriol, raud(II)sulfaat-7-vesi $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — raudvitriol jne.

Küsimused ja harjutused.

1. Kirjutada reaktsiooni võrrand, mis iseloomustab 1) väävli oksüdeerivaid omadusi, ja 2) väävli redutseerivaid omadusi.
2. Kuidas saadakse divesiniksulfiidi ja millised on tema tähtsamad omadused?
3. Milliseid soolasid moodustab divesiniksulfiidhape?
4. Millised on naatriumtiosulfaadi omadused?
5. Millised on väävlishappe ja väävelhappe omadused?
6. Mille poolest erineb kontsentreeritud ja lahjendatud väävelhappe toime metallidesse?

§ 121. Seleen ja telluur. Seleen ja telluur esinevad looduses väikestes hulkades, peamiselt lisandina sulfiidsetes maakides. Seleeni ja telluuri saadakse väävelhappe tootmise jääkidest ning vase elektrolüütilisel puhastamisel vanni põhja kogunevast anoodimudast. Seleen ja telluur moodustavad mitu allotroopset modifikatsiooni, millest tuntumad on amorfne seleen (telluur) ja kristalne seleen (telluur).

Mõlemad mittemetallid on õhu käes püsivad. Nad ei lahustu vees, soolhappes ega lahjendatud väävelhappes; kuid lahustuvad lämmastikhappes, kontsentreeritud väävelhappes, kuningvees ning leeliste kontsentreeritud lahustes.

Seleeni elektrijuhtivus suureneb tema valgustamisel. Sellel omadusel põhineb seleeni kasutamine mitmesugustes optilistes aparaatides, signalisatsiooni- ja televisiooniseadmetes. Seleeni kasutatakse elektrivoolualaldite tootmisel. Telluuri tarvitatakse metallurgias lisandina mitmesuguste sulamite valmistamisel. Telluuri pisilisandid parandavad vasesulamite omadusi. Telluurilisandid suurendavad pliikaablite tugevust, elastsust ja vastupidavust leeliste suhtes.

Paljud seleeni ja telluuri ühendite omadused ei erine väävli vastavate ühendite omadustest. Divesinikseleniid H_2Se ja divesiniktelluriid H_2Te on erakordselt ebameeldiva lõhnaga mürgised gaasid. Nad on väga tugevad redutseerijad. H_2Se ja H_2Te vesilahused on tugevamad happed kui divesiniksulfiidhape.

Seleeni põletamisel õhus ja hapnikus tekib oksiid SeO_2. Telluur moodustab samadel tingimustel oksiidi TeO_2. Oksiidide lahustumisel vees saadakse vastavalt seleen(IV)hape ja telluur(IV)hape. Tugevate oksüdeerijate toimel muutuvad need happed vastavalt seleen(VI)happeks H_2SeO_4 ja telluur(VI)happeks H_2TeO_4. Need on värvuseta, vees hästi lahustuvad kristalsed ained. Seleen(VI)-hape on tugev, telluur(VI)hape aga väga nõrk elektrolüüt. Mõle-

mad happed on tugevad oksüdeerijad. Kuumas veevabas seleen(VI)happes lahustuvad paljud metallid, sealhulgas ka kuld. Seleen(VI)happele vastab seleentrioksiid SeO_3, telluur(VI)happele aga telluurtrioksiid TeO_3.

Küsimused.

1. Milline on õhu, vee, hapete ja leeliste mõju seleenile ning telluurile?
2. Kuidas muutub seleeni elektrijuhtivus tema kuumutamisel?
3. Millised on seleeni ja telluuri happed? Millised on nende omadused?

Kõrvalalarühm

VI rühma kõrvalalarühma (kroomi alarühma) elementide aatomitel on kuus valentselektroni, neist üks (volframi aatomil kaks) välise energianivoo *s*-alanivoos, ülejäänud aga eelviimase energianivoo *d*-alanivoos (tabel 26).

Tabel 26

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energeetiliste nivoode ja alanivoode järgi
Kroom	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^1}$
Molübdeen	Mo	42	$\ldots 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^5 5s^1}$
Volfram	W	74	$\ldots 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 \underline{5d^4 6s^2}$

Kõige iseloomulikumates ühendites on alarühma metallid positiivselt kuuevalentsed. On tuntud ka madalama valentsiga ühendid.

Kroomi alarühma elementide aatomitel puudub võime elektronide juurdevõtmiseks. Seetõttu erinevad nad järsult VI rühma pea-alarühma elementidest.

§ 122. Kroom. Kroomi leidub maakoores $3{,}3 \cdot 10^{-2}$%. Looduses leidub teda peamiselt kromiidina $Fe(CrO_2)_2$, mille rikkalikud leiukohad asuvad Uraalis ja Kasahstanis.

Kroomi saadakse kromiidi redutseerimisel söega kõrgemal temperatuuril:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = 4CO + Fe + 2Cr$$

Protsessi tulemusena moodustub kroomi ja raua sulam — ferrokroom. Puhta kroomi saamiseks valmistatakse algul kroom(III)-oksiid, mida redutseeritakse alumiiniumiga (§ 76).

Kroom on hõbevalge raskesti sulav metall, mille tihedus on 7,2 g/cm^3 ($7{,}2 \cdot 10^3$ kg/m^3). Kroom sulab temperatuuril 1800 °C. Ta on üheks kõige kõvemaks metalliks ning on väga vastupidav korrosiooni suhtes. Tavalisel temperatuuril kroom ei muutu õhus ega

vees. Soolhappe ja lahjendatud väävelhappega reageerimisel moodustuvad kahevalentse kroomi soolad, nagu

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$$

Kahevalentse kroomi ühendid on ebapüsivad ning oksüdeeruvad õhus kiiresti.

Külmas lämmastikhappes kroom ei lahustu ja muutub passiivseks metalli pinnale tekkiva oksiidikihi tõttu. Lämmastikhappe toimel passiveeruvad ka kroomi sulamid, eriti sulam rauaga.

Kuumutamisel hapniku atmosfääris kuni temperatuurini 1800—2000 °C kroom põleb, moodustades kroom(III)oksiidi ehk dikroomtrioksiidi Cr_2O_3. Kõrgemal temperatuuril ühineb kroom halogeenide, väävli, lämmastiku, süsiniku, räni ja booriga.

Ferrokroomi kasutatakse mitmesuguste kroomteraste tootmisel. Kroomi lisandid suurendavad tunduvalt terase kõvadust ja püsivust keemiliste reaktiivide suhtes. Teras, mis sisaldab 12% kroomi, praktiliselt ei korrodeeru («roostevaba» teras).

Kroomteraseid kasutatakse tugevate, korrosiooni- ja kuumusekindlate konstruktsioonide detailides. Kroomi sulam nikliga, aga samuti ka teised kroomi sulamid on vastupidavad isegi kuuma soolhappe ja väävelhappe toimele.

Kroomi kasutatakse *kroomimiseks*, s. o. metallide katmiseks kroomiga nende korrosiooni vältimiseks. Kroomitud tooted on väga vastupidavad kulumisele ning nad ei oksüdeeru ka kõrgemal temperatuuril.

K r o o m i ü h e n d i d. Ühendites on kroomi valents 2+ kuni 6+. Tähtsamad kroomi oksiidid on kroom(III)oksiid Cr_2O_3 ja kroom(VI)oksiid CrO_3. Kroom(III)oksiid on raskesti sulav, rohelise värvusega aine, mida kroomrohelise nime all tarvitatakse värvide valmistamiseks. Ta ei lahustu ei vees ega hapetes.

Kroom(III)hüdroksiid tekib leelise ja vees lahustuva kolmevalentse kroomi soola reageerimisel. Ta on amfoteerne hüdroksiid. Lahustudes hapetes moodustab $Cr(OH)_3$ kolmevalentse kroomi soolasid:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Kolmevalentse kroomi soolad on kas rohelise või violetse värvusega. Erinev värvus on tingitud kompleksioonide esinemisest lahuses:

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$
violetne helepunane tumepunane

Kroom(III)hüdroksiidi lahustumisel leelistes moodustuvad kroom(III)happe $HCrO_2$ soolad:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$$

Ühendit $NaCrO_2$ nimetatakse *naatrium(III)kromaadiks*.

Kolmevalentne kroom moodustab kaksiksooli, millest tähtsaim on *kroommaarjas* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Seda ühendit kasutatakse tekstiilitööstuses peitsimisvahendina, värvimisel ja nahatööstuses nahaparkimisel.

Kroomtrioksiid on tumepunase värvusega tahke aine. Ta on happeline oksiid. Kroomtrioksiidile vastavad kroom(VI)hape H_2CrO_4 ja dikroom(VI)hape $H_2Cr_2O_7$. Mõlemad happed eksisteerivad ainult vesilahustes. Nad moodustuvad kroomtrioksiidi lahustumisel vees. Kroom(VI)happe soolasid — kromaate — saadakse tööstuses loodusliku kromiidi ja naatriumkarbonaadi segu kokkusulatamisel õhuhapniku juuresolekul:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = \underset{\text{naatriumkromaat}}{8Na_2CrO_4} + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Kromaadid tekivad kroom(III)oksiidi, mingi oksüdeerija ja leelismetalli karbonaadi kokkusulatamisel:

$$Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2$$

Kromaadid tekivad veel kolmevalentse kroomi ühendite oksüdeerimisel leeliselises keskkonnas. Seejuures roheline värvus muutub kollaseks kromaatiooni CrO_4^{2-} tekke tõttu:

$$2NaCrO_2 + 3Br_2 + 8NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O$$

Leelismetalli kromaatide vesilahused on hüdrolüüsi tõttu leeliselise reaktsiooniga. Dikroom(VI)happe soolade (dikromaatide) vesilahuse reaktsioon on aga happeline, sest $Cr_2O_7^{2-}$-ioonide reageerimisel veega tekivad H^+-ioonid:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Kui dikromaadi lahusele lisada leelist, siis tasakaal nihkub paremale, kuna H^+-ioonid seotakse OH^--ioonidega vähedissotsieeruva vee molekulideks. Seetõttu leeliselises keskkonnas dikromaadid muutuvad kromaatideks ning lahuse oranž värvus muutub kollaseks:

$$\underset{\substack{\text{dikromaat}\\\text{(oranži värvusega)}}}{K_2Cr_2O_7} + 2KOH = \underset{\substack{\text{kromaat}\\\text{(kollase värvusega)}}}{2K_2CrO_4} + H_2O$$

Iooniliselt:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Happe lisamisel CrO_4^{2-}-ioonid muutuvad $Cr_2O_7^{2-}$-ioonideks. Seetõttu happelises keskkonnas kromaadid lähevad üle dikromaatideks:

$$2K_2CrO_4 + 2HCl = K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$$

Iooniliselt:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Nii kromaadid kui ka dikromaadid on tugevad oksüdeerijad. Näitena vaatleme kaaliumjodiidi oksüdeerimist kaaliumdikromaadiga:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Iooniliselt:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$K_2Cr_2O_7$ ja $Na_2Cr_2O_7$ kasutatakse naha-, laki-, värvimistööstuses ja mujal.

Küsimused ja harjutused.

1. Milline on õhu, vee ja hapete toime kroomile?
2. Milliste omadustega on kroom(III)hüdroksiid?
3. Millistel tingimustel muutuvad kromaadid dikromaatideks?
4. Vääveldioksiidi juhiti läbi väävelhappega hapustatud $K_2Cr_2O_7$ lahuse. Lahuse oranž värvus muutus roheliseks. Koostada reaktsiooni võrrand.
5. Kroom(III)kloriidi lahusele lisati kaaliumhüdroksiidi lahust liias. Seejärel lisati broomivett. Lahuse roheline värvus muutus kollaseks. Koostada reaktsiooni võrrand.

§ 123. Molübdeen. Molübdeeni leidub maakoores $3 \cdot 10^{-3}$%. Ta on hajutatud element. Molübdeeni peamiseks looduslikuks ühendiks on molübdeniit ehk molübdeenläik MoS_2.

Vaba molübdeeni saadakse maagi särdamisel. Tekib molübdeentrioksiid MoO_3, mis redutseeritakse vesinikuga (§ 76). Tekib pulbriline molübdeen. Kompaktse metalli saamiseks pulber pressitakse kõrgemal temperatuuril.

Molübdeen on hõbevalge kõva metall, mille tihedus on 10,3 g/cm³ ($10{,}3 \cdot 10^3$ kg/m³). Molübdeen sulab temperatuuril 2620 °C, juhib hästi elektrit. Venitatav ja sepistatav on ta vaid kõrgel temperatuuril.

Tavalisel temperatuuril molübdeen õhus ei muutu. Ta reageerib hapnikuga ainult kõrgemal temperatuuril, mille juures tekib molübdeentrioksiid MoO_3. Sama ühend moodustub ka molübdeeni põletamisel hapnikus temperatuuril 600 °C.

Soolhape ja lahjendatud väävelhape ei reageeri molübdeeniga.

Metall lahustub kontsentreeritud väävelhappes, lämmastikhappes ja kuningvees.

Molübdeentraati kasutatakse ahjudes, mis võimaldavad saada temperatuuri kuni 1600 °C. Molübdeenplekki tarvitatakse raadio- ja röntgentehnikas. Laialdaselt rakendatakse molübdeeni mitmesuguste sulamite ja eriteraste tugevuse ning korrosioonikindluse suurendamiseks. Molübdeenterasest valmistatakse püssi- ja suurtükitorusid ja soomusplaate. Molübdeeni ja tantaali sulamit kasutatakse plaatina asemel keemianõude valmistamiseks.

Molübdeeni ühinemisel süsinikuga moodustuvad karbiidid MoC ja Mo_2C, mida nende suure kõvaduse tõttu kasutatakse kõvade sulamite tootmisel.

Ühendites esineb molübdeen positiivselt kahe-, kolme-, nelja-, viie- ja kuuevalentsena. Molübdeeni tähtsamaks oksiidiks on molübdeentrioksiid MoO_3. Viimane on valge värvusega vees vähe lahustuv pulber. Oksiidile vastavat hapet nimetatakse molübdeen(VI)-happeks H_2MoO_4, happe sooli aga *molübdaatideks*. Praktiline tähtsus on molübdeeni komplekssooladel.

§ 124. Volfram. Volframi tähtsamateks looduslikeks ühenditeks on šeliit $CaWO_4$ ja volframiit $x FeWO_4 \cdot y MnWO_4$. Maakoores sisaldub volframit $7 \cdot 10^{-4}$%. Volframi saamiseks muudetakse maak kõigepealt oksiidiks WO_3. Järgnevalt redutseeritakse oksiid vesinikuga:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Volfram on hallikasvalge metall, mille tihedus on 19,35 g/cm³ ($19{,}35 \cdot 10^3$ kg/m³). Ta sulab temperatuuril 3410 °C. See on kõrgem kui ühegi teise metalli sulamistemperatuur.

Tavalistes tingimustes on volfram püsiv metall. Ta oksüdeerub kuumutamisel üle 900 °C, mille juures moodustub oksiid WO_3. Kõrgemal temperatuuril reageerib ka veeaurudega. Volfram ühineb vahetult fluoriga, kuumutamisel reageerib ka teiste mittemetallidega (Cl_2, S, P, C, Si ja B). Hapetega volfram ei reageeri, kuid lahustub kergesti vesinikfluoriidhappe ja lämmastikhappe segus. Õhu või oksüdeerijate juuresolekul lahustub ka kuumades leeliste vesilahustes. Volfram reageerib sulatatud leelistega.

Volframit kasutatakse hõõgniitidena elektrilampides, küttespiraalidena elektriahjudes ning elektrivaakuum- ja raadioaparaatide detailides. Eriti laialdaselt kasutatakse volframit sulamite, eriteraste, lõiketerade jm. valmistamisel.

Volframteraste tootmisel kasutatakse ferrovolframit, s. o. volframi ja raua sulamit, mis sisaldab 80% volframit.

Volfram moodustab karbiidid WC ja W_2C, mis on kõvaduse poolest peaaegu võrdsed teemandiga. Neid kasutataksegi kõvade materjalide valmistamiseks. Erakordselt kõva on volframkarbiidi sulam koobaltiga. See sulam leiab rakendust puuride valmistami-

sel. Ülikõva sulam *pobediit* sisaldab ligikaudu 90% volframkarbiidi ja 10% koobaltit.

Volframi ühendid on sarnased molübdeeni ühenditega. Ühendites on volframi valents 2+ kuni 6+. Kõige suurem tähtsus on kuuevalentse volframi ühenditel.

Tähtsaimaks oksiidiks on volfram(VI)oksiid WO_3, mis ei lahustu vees, kuid lahustub hästi leelistes. Seejuures tekivad volfram(VI)-happe H_2WO_4 soolad — *volframaadid*. Naatriumvolframaat ja kaaliumvolframaat lahustuvad vees. Volframaadi vesilahuse ja kontsentreeritud happe vahelisel reaktsioonil moodustub volfram(VI)hape. Vaba hape on vees praktiliselt lahustumatu kollane pulber.

Volfram moodustab kompleksühendeid. Neid kasutatakse vee- ja tulekindlate värvide ning lakkide valmistamisel.

Küsimused.

1. Milline on õhu, hapete ja leeliste toime molübdeenile ja volframile?
2. Millised on molübdeeni ja volframi karbiidide omadused?
3. Millise happe moodustab volfram ja molübdeen? Kuidas nimetatakse nende hapete sooli?

XVII PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI SEITSMES RÜHM

Pea-alarühm

VII rühma pea-alarühma elemente nimetatakse *halogeenideks*. Sellise nimetuse, mis tähendab «soolatekitajad», said nad võime tõttu vahetult ühineda metallidega, moodustades soolasid.

Halogeenide aatomite välises energianivoos on seitse elektroni — s^2p^5 (tabel 27).

Tabel 27

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energianivoode ja alanivoode järgi
Fluor	F	9	$1s^2\underline{2s^2 2p^5}$
Kloor	Cl	17	$\ldots 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$
Broom	Br	35	$\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^5}$
Jood	I	53	$\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{5s^2 5p^5}$
Astaat	At	85	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{6s^2 6p^5}$

Suure afiinsuse tõttu elektroni suhtes liidavad halogeenide aatomid energiliselt ühe elektroni, muundudes ühe negatiivse laenguga ioonideks. Järelikult on halogeenid väga aktiivsed mittemetallid. Maksimaalne valents 7+ esineb ainult kahel halogeenil — klooril ja joodil. Broomil ja astaadil on kõrgeim positiivne valents — viis; suurima elektronegatiivsuse tõttu, võrreldes kõikide elementidega, puudub fluoril üldse positiivne valents.

Ülemineku fluorilt astaadile nõrgenevad halogeenide mittemetallilised omadused. Halogeenide järjenumbri kasvuga suurenevad nende aatomite raadiused ja väheneb afiinsus elektroni suhtes. Kõige aktiivsemaks halogeeniks on fluor, kõige vähem aktiivseks aga astaat, millel ilmneb mittemetalliliste omaduste järsk nõrgenemine ja metallidele iseloomulike omaduste ilmumine.

§ 125. Halogeenid. Halogeenid looduses. Halogeenide saamine, omadused ja kasutamine. Halogeene leidub looduses mitmesuguste ühenditena.

Fluori ühenditest on kõige enam levinud mineraal fluoriit CaF_2, mida tuntakse ka sulapao nime all. Temast saadakse kõik fluori derivaadid.

Kloor esineb paljude ühendite koostises. Kõige tähtsamaks neist on naatriumkloriid NaCl.

Metallide bromiide, näiteks magneesiumbromiid $MgBr_2$, sisaldub märgatavates kogustes mõningate soolajärvede vees, millest broomi tööstuslikult saadaksegi.

Joodiühendeid leidub nafta puuraukude vees, aga samuti mõningate merevetikate tuhas; neid aineid kasutatakse joodi saamiseks tööstuses.

Astaat esineb (lühikese elueaga isotoopidena) uraani ja tooriumimaakides.

Vabad halogeenid saadakse nende negatiivselt laetud ioonide oksüdeerimise teel. Mida väiksem on halogeeni järjenumber, seda raskem on oksüdeerida tema iooni ja järelikult seda raskem on saada antud halogeeni vabas olekus. Fluori saadakse tema sulatatud soolade elektrolüüsil. Kloori saadakse tööstuslikuks otstarbeks naatriumkloriidi vesilahuse elektrolüüsil.

Laboratooriumis saadakse kloori tavaliselt tugeva oksüdeerija, näiteks mangaandioksiidi toimel soolhappesse:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Broomi ja joodi saadakse kõige sagedamini nende väljatõrjumisel sooladest klooriga:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

Astaati saadi esmakordselt vismuti kiiritamisel α-osakestega:

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He = ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

Kõik astaadi isotoobid on radioaktiivsed.

Tavalistes tingimustes koosnevad kõikide halogeenide molekulid kahest aatomist.

Fluor on peaaegu värvuseta gaas, kloor — kollakasroheline gaas, broom — punakaspruun vedelik, jood — mustjasvioletse värvusega tahke kristalliline aine. Halogeenid on terava lõhnaga. Nende sissehingamine isegi väikestes hulkades põhjustab tugevat hingamisteede põletikku. Halogeenide lahustuvus vees on suhteliselt väike. Tunduvalt paremini lahustuvad nad orgaanilistes lahustites, näiteks etanoolis, eetris, benseenis ja trikloormetaanis (kloroformis).

Kõik halogeenid on vabas olekus tugevad oksüdeerijad. Nad reageerivad energiliselt vesiniku ja metallidega. Näiteks:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$

Halogeenid reageerivad ka mittemetallidega:

$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$$

Ka reaktsioonides paljude liitainetega ilmutavad halogeenid oksüdeerivaid omadusi. Nad oksüdeerivad näiteks naatriumsulfiti naatriumsulfaadiks:

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

Iooniliselt:

$$SO_3^{2-} + Br_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$

Fluor oksüdeerib energiliselt vett. Seejuures eraldub vaba hapnik:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Halogeenide oksüdeeriv toime väheneb järjenumbri kasvuga. Seega võib iga halogeen ühenditest välja tõrjuda teist halogeeni, mis asub perioodilisuse süsteemis temast madalamal. Näiteks broom tõrjub joodi välja kaaliumjodiidist:

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$$

Iooniliselt:

$$2I^- + Br_2 = 2Br^- + I_2$$

Järelikult paigutuvad vabad halogeenid oma oksüdeeriva toime järgi järgmisesse ritta:

$$\underset{\text{oksüdeerimisvõime vähenemine}}{F_2,\quad Cl_2,\quad Br_2,\quad I_2,\quad At_2 \longrightarrow}$$

Ülaltoodud reaktsioonis broomi ja kaaliumjodiidi vahel I^--ioonid redutseerivad Br_2 molekulid Br^--ioonideks. Täpselt samal viisil redutseerivad Br-ioonid Cl_2 molekulid Cl^--ioonideks. Cl^--ioonid on omakorda võimelised redutseerima F_2 molekule F^--ioonideks. Järelikult redutseerimisvõime järgi asetuvad negatiivselt laetud halogeniidioonid järgmisesse ritta:

$$\underset{\text{redutseerimisvõime suurenemine}}{F^-,\quad Cl^-,\quad Br^-,\quad I^-,\quad At^- \longrightarrow}$$

Fluori kasutatakse kuumusekindlate määrdeainete saamiseks, samuti plastmasside ja freoonide (§ 144) tootmisel. Kloori kasutatakse soolhappe, kloorlubja ja Berthollet' soola tootmisel. Teda

kasutatakse riide pleegitamisel ja joogivee desinfitseerimisel. Suur tähtsus on klooril paljude orgaaniliste ühendite sünteesimisel. Broomi kasutatakse mitmesuguste ravipreparaatide, samuti hõbebromiidi AgBr valmistamisel. Joodi kasutatakse mõnede ravimite tootmisel.

Vesinikhalogeniidid. Vesinikfluoriidi (fluorvesinikku) saadakse kontsentreeritud väävelhappe toimel kaltsiumfluoriidisse (CaF_2):

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$$

Vesinikkloriidi (kloorvesiniku) peamiseks tootmisviisiks on tema süntees vesinikust ja kloorist:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Teiseks HCl saamise meetodiks on kontsentreeritud väävelhappe toime naatriumkloriidisse:

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$

Tööstuses toimub see protsess temperatuuril 500—550 °C.

Vesinikbromiidi (broomvesinikku) ja vesinikjodiidi (joodvesinikku) võiks saada kontsentreeritud väävelhappe toimel bromiididesse ja jodiididesse:

$$2NaBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HBr$$

Osa tekkivast vesinikhalogeniidist oksüdeerub väävelhappe toimel vaba halogeenini. Reaktsiooni vesinikbromiidi ja kontsentreeritud väävelhappe vahel võib väljendada järgmise võrrandiga:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Vesinikjodiidi puhul redutseerub väävelhape divesiniksulfiidiks:

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

Sellepärast saadakse vesinikbromiidi ja vesinikjodiidi vee toimel fosfortribromiidisse ja -jodiidisse:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

Vesinikhalogeniidid on terava lõhnaga värvusetud gaasid, mis hästi lahustuvad vees. Näiteks lahustub ühes ruumalas vees temperatuuril 0 °C ligi 500 ruumala vesinikkloriidi.

Vesinikhalogeniidid on polaarsed ühendid. Kõik nad dissotsieeruvad vesilahustes, moodustades vesinikioone, s. t. on tüüpilisteks hapeteks. Seejuures kuulub ainult vesinikfluoriidhape keskmise tugevusega hapete hulka. Ülejäänud vesinikhalogeniidhapped on aga tugevad.

HF molekulid on assotsieerunud olekus. Assotsiatsioon seletub vesiniksidemete tekkimisega molekulide vahel:

$$\ldots H-F \ldots H-F \ldots$$

Vesinikfluoriidhape reageerib ränidioksiidiga, moodustades gaasilise ränifluoriidi:

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$$

Sellel reaktsioonil põhineb vesinikfluoriidhappe kasutamine klaasesemete pinna matistamisel ja jooniste ning pealkirjade kandmisel klaasile.

Vesinikkloriidi vesilahust nimetatakse soolhappeks. Kontsentreeritud soolhape tihedusega 1,19 g/cm³ ($1{,}19 \cdot 10^3$ kg/m³) sisaldab 37% HCl.

Soolhapet kasutatakse mitmesuguste soolade, näiteks tsinkkloriidi ja ammooniumkloriidi saamisel. Ta leiab kasutamist nahatöötlemisel, toiduainete tööstuses ja paljudes teistes tööstustes.

Enamik kloriide, bromiide ja jodiide lahustub hästi vees. Raskesti lahustuvateks on järgmised soolad: AgCl, AgBr, AgI, CuCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, PbI_2. Enamiku metallide fluoriidid ei lahustu vees. Hästi lahustuvad KF, NaF ja AgF.

Halogeenide hapnikuühendid. Halogeenid ei reageeri otseselt hapnikuga, seetõttu saadakse halogeenide hapnikuühendeid kaudselt. Need on suhteliselt vähe püsivad, tugevate oksüdeerivate omadustega ained.

Tabel 28

Oksiidi nimetus ja valem	Kloor-oksiid Cl_2O	—	Kloor-dioksiid ClO_2	—	Dikloorhep-toksiid Cl_2O_7

Happe nimetus ja valem	Hüpo-kloorishape HClO	Klooris-hape $HClO_2$	—	Kloorhape $HClO_3$	Perkloorhape $HClO_4$

On saadud fluori hapnikuühendid OF_2 ja O_2F_2. Need on gaasid, väga tugevad oksüdeerijad ja leiavad rakendamist raketitehnikas. Praktilisest seisukohast lähtudes on kõige tähtsamad kloori hapnikuühendid (tabel 28).

Kloori valentsi kasvades suureneb happe tugevus. Järelikult on kõige nõrgemaks happeks hüpokloorishape ja kõige tugevamaks — perkloorhape. Kloori oksohapete oksüdeeriv toime vastupidi vähe-

neb kloori valentsi tõusuga, s. t. kõige energilisemaks oksüdeerijaks on hüpokloorishape ja kõige vähem energiliseks — perkloorhape. Kõike öeldut võib illustreerida skeemiga:

happe tugevus kasvab →

HClO $HClO_2$ $HClO_3$ $HClO_4$

← oksüdeeriv toime kasvab

Kloori hapnikuühendite saamine põhineb pöörduval protsessil — kloori ja vee vastastikusel toimel, s. t. kloori hüdrolüüsil, mille tulemusena moodustub kaks hapet — soolhape ja hüpokloorishape:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

Kloori toimel leelise lahusesse moodustuvad sool- ja hüpokloorishappe soolad:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

Iooniliselt:

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + ClO^- + H_2O$$

Soolhappe ja hüpokloorishappe soolade segu vesilahust nimetatakse *žavelli veeks*. Seda kasutatakse paberi, puuvillase ja linase riide pleegitamiseks. Pleegitamisvõime on hüpokloorishappel, mis moodustub hüpokloriti reageerimisel süsinikdioksiidiga:

$$KClO + CO_2 + H_2O = HClO + KHCO_3$$

Laialdaselt rakendatakse pleegitamisel, samuti desinfektsioonil kloor- ehk pleeklupja, mida saadakse kloori toimel kustutatud lubjasse:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = CaCl_2 + Ca(ClO)_2 + 2H_2O$$

Kloorlubi on terava lõhnaga valge pulber; tema peamiseks koostisosaks on kaltsiumhüpoklorit $Ca(ClO)_2$. Kloorlubja pleegitav toime on tingitud sellest, et kaltsiumhüpoklorit nagu KClO laguneb aegamööda õhu käes, eraldades hüpokloorishapet:

$$Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2HClO$$

Kuumutamisel hüpokloritid lagunevad, moodustades kloraate — kloorhappe soolasid. Näiteks kaaliumhüpokloriti lahuse kuumutamisel tekib kaaliumkloraat ($KClO_3$):

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl$$

Selletõttu eraldub kloori juhtimisel leelise kuuma lahusesse kloorhappe sool:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Iooniliselt:

$$6OH^- + 3Cl_2 = 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$$

Kaaliumkloraati nimetatakse tavaliselt Berthollet' soolaks. Seda soola tarvitatakse tuletikutööstuses tikupeade massi valmistamisel, ta kuulub pürotehnikas kasutatavate kergesti süttivate segude (bengaali tulede, signaalrakettide) koostisse. Kuumutamisel katalüsaatori, näiteks MnO_2 juuresolekul Berthollet' sool laguneb, eraldades hapnikku (§ 118). Kui kuumutada $KClO_3$ ilma katalüsaatorita, kulgeb samaaegselt perkloraadi, s. o. perkloorhappe soola moodustumise reaktsioon:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Kaaliumperkloraati $KClO_4$ kasutatakse lõhkeainete tootmisel.

Hüpobroomishape HBrO ja hüpojoodishape HIO moodustuvad vastavalt broomi ja joodi reageerimisel veega. Mõlemad happed on väiksema dissotsiatsiooniastmega ning vähem püsivad kui HClO.

Broomhapet $HBrO_3$ ja joodhapet HIO_3, samuti nende sooli — *bromaate* ja *jodaate* — saadakse niisamuti nagu vastavaid klooriühendeid.

Pole teada broomi hapnikuühendit, milles ilmneks maksimaalne positiivne valents — seitse; jood moodustab perjoodhappe HIO_4, milles ta on seitsmevalentne.

Küsimused.

1. Iseloomustada halogeenide redoksomadusi.
2. Mida kujutavad enesest vesinikhalogeniidide vesilahused?
3. Missugusel reaktsioonil põhineb vesinikfluoriidi kasutamine jooniste saamiseks klaasil?
4. Millisel reaktsioonil põhineb kloori hapnikku sisaldavate ühendite saamine?
5. Kuidas muutub oksüdeerimisvõime ja tugevus hapnikku sisaldavatel hapetel kloori valentsi tõusu korral?
6. Mis on a) kloorlubi, b) Berthollet' sool?

Kõrvalalarühm

VII rühma kõrvalalarühma ehk mangaani alarühma elementide aatomitel on seitse valentselektroni. Nad paiknevad kahes energianivoos — kaks elektroni (tehneetsiumi aatomis üks) välise nivoo *s*-alanivoos, ülejäänud — eelviimase nivoo *d*-alanivoos (tabel 29).

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energianivoode ja alanivoode järgi
Mangaan	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Tehneetsium	Tc	43	$\ldots 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$
Reenium	Re	75	$\ldots 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$

Mangaan moodustab mitmesuguseid ühendeid, milles tema valents on 1+ kuni 7+. On saadud tehneetsiumi ühendeid, milles tema valents on 2+ kuni 7+. Reeniumil ilmneb valents 1− kuni 7+. See on ainus siirdeelementidest, millel esineb negatiivne valents. Reenium moodustab ühendi HRe. Järelikult on ta omadustelt mõnevõrra sarnane halogeenidega.

§ 126. Mangaan. Mangaani alarühma metallidest on suur tähtsus mangaanil. Maakoores on teda $9 \cdot 10^{-2}$%. Teda leidub looduses ainult ühenditena. Nendest suurima tähtsusega on pürolusiit — mangaandioksiid (MnO_2). NSV Liidus on mangaanimaagi leiukohti Taga-Kaukaasias, Ukrainas, Uraalides ja Lääne-Siberis. Kõrge mangaanisisaldusega maakide varude poolest on NSV Liit esikohal maailmas.

Mangaani toodetakse ferromangaanina, mis sisaldab 85—88% mangaani, kuni 7% süsinikku, ülejäänud osa — rauda. Ferromangaani toodetakse mangaani- ja rauamaagi segust, kasutades sütt redutseerijana. MnO_2 redutseerimise reaktsiooni võrrand:

$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

Minimaalse rauasisaldusega mangaani, mis üldse ei sisalda süsinikku, saadakse puhtast pürolusiidist aluminotermiliselt. Esmalt muundatakse pürolusiit kuumutamisega mangaan(II, III)-oksiidiks:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Saadud oksiid redutseeritakse alumiiniumi abil vaba metallini:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

Puhast mangaani saadakse tema soolade vesilahuste elektrolüüsil.

Mangaan on läikiv kõva metall, tihedusega 7,4 g/cm³ ($7{,}4 \cdot 10^3$ kg/m³), sulab temperatuuril 1250 °C.

Täiesti puhas mangaan on võrdlemisi vastupidav õhu ja vee suhtes, kuid peene pulbrina on ta õhus isesüttiv. Vesi toimib mangaanisse madalal temperatuuril väga aeglaselt, kuumutamisel

kiiremini. Mangaan reageerib kergesti sool- ja lahjendatud väävelhappega:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2 \uparrow$$

Kontsentreeritud väävelhape lahustab teda ainult soojendamisel:

$$Mn + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

Mangaan lahustub lämmastikhappes, redutseerides viimast oksiidini või isegi dilämmastikoksiidini:

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

$$4Mn + 10HNO_3 = 4Mn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

Pulbriline mangaan reageerib soojendamisel kloori, broomi, väävli, räni, süsiniku ja fosforiga.

Mangaani kasutatakse ferromangaanina väävli kõrvaldamiseks malmi ja terase tootmisel, aga samuti legeeriva lisandina. Mangaani lisamine muudab terase väga kõvaks, vastupidavaks ja kulumiskindlaks. Sellel põhineb mangaanterase laialdane kasutamine raudteerööpmete, kivipurustite, ekskavaatorite jms. tootmisel.

Mangaani lisatakse mitmesugustesse värviliste metallide sulamitesse nende korrosioonikindluse tõstmiseks. Suure tähtsusega on sulam manganiin (13% Mn, 4% Ni ja 83% Cu). Temperatuuri muutumine ei mõju praktiliselt manganiini elektrijuhtivusele. Seepärast kasutatakse manganiintraati elektrotehnikas takistuspoolide valmistamiseks.

M a n g a a n i ü h e n d i d. Mangaaniühenditest on kõige tähtsamad need, milles tema valents on 2+, 4+ ja 7+. Mangaan moodustab rida oksiide; metalli valentsi tõusuga neis kaasneb aluseliste omaduste nõrgenemine ja happeliste omaduste tugevnemine. Näiteks mangaan(II)oksiid MnO ja mangaan(III)oksiid Mn_2O_3 on aluselise iseloomuga; mangaandioksiid MnO_2 on amfoteersete omadustega; mangaani kõrgemad oksiidid MnO_3 (pole saadud vabas olekus) ja Mn_2O_7 on vastavalt mangaan(VI)happe H_2MnO_4 ja permangaanhappe $HMnO_4$ anhüdriidid. Lisaks nimetatud oksiididele on tuntud veel segaoksiid Mn_3O_4, mida leidub looduses ning mis moodustub MnO_2 ja Mn_2O_3 kuumutamisel.

Mangaan(II)oksiidi MnO võib saada kõrgemate oksiidide redutseerimisel ja mangaan(II)karbonaadi kuumutamisel hapnikuvabas keskkonnas. Õhus ta põleb, muundudes kõrgemateks oksiideks. MnO on vees praktiliselt lahustumatu.

Mangaan(II)hüdroksiid $Mn(OH)_2$ moodustub valkjasroosa sademena leeliste toimel kahevalentse mangaani soola lahusesse:

$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

$Mn(OH)_2$ oksüdeerub õhu käes, moodustades pruuni värvusega $Mn(OH)_4$:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

Kahevalentse mangaani hüdroksiid on aluseliste omadustega; ta reageerib hapetega, moodustades sooli. Enamik kahevalentse mangaani soolasid lahustub vees. Kuivana, aga samuti lahustununa vesinikioonide liia manulusel on need soolad küllaltki püsivad.

Mangaan(IV)oksiid ehk mangaandioksiid MnO_2 on tähtsamaid mangaaniühendeid. Vastav hüdroksiid $Mn(OH)_4$ on amfoteersete omadustega; ta on ebapüsiv, laguneb kergesti. Mangaan(IV)-oksiid on tugev oksüdeerija. Ta oksüdeerib kloriidioonid vabaks klooriks (§ 125). Reageerides kontsentreeritud väävelhappega kuumutamisel, redutseerub MnO_2 kahevalentse mangaani soolani, eraldades hapnikku:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Mangaan(IV)oksiidi kasutatakse katalüsaatorina, glasuuride ja emailide valmistamiseks; galvaanielementides kasutatakse teda oksüdeerijana.

Mangaan(IV)oksiid reageerib tugevate oksüdeerijatega, ilmutades redutseerivaid omadusi. Näiteks mangaan(IV)oksiidi kokkusulatamisel kaaliumkarbonaadi ja -nitraadiga moodustub kaaliummanganaat(VI) — K_2MnO_4, s. o. mangaan(VI)happe H_2MnO_4 sool:

$$MnO_2 + KNO_3 + K_2CO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2\uparrow$$

Mangaan(VI)hape on väga ebapüsiv ja laguneb kergesti:

$$3H_2MnO_4 = MnO_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

Happe või vee toimel lagunevad ka mangaan(VI)happe soolad:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$$

Iooniliselt:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O = MnO_2 + 2MnO_4^- + 4OH^-$$

Tugevad oksüdeerijad oksüdeerivad manganaate permanganaatideks — permangaanhappe ehk mangaan(VII)happe sooladeks:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel kaaliumpermanganaadiga moodustub mangaan(VII)oksiid Mn_2O_7:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + Mn_2O_7$$

Mangaan(VII)oksiid on rohekaspruun raske õlitaoline vedelik; kuumutamisel laguneb ta plahvatusega mangaan(IV)oksiidiks ja hapnikuks:

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

Mangaan(VII)oksiidi reageerimisel veega moodustub permangaanhape ehk mangaan(VII)hape:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$$

Permangaanhape esineb ainult vesilahuses, ta kuulub tugevate hapete hulka.

Kõik seitsmevalentse mangaani ühendid on väga tugevad oksüdeerijad. Suurima tähtsusega on kaaliumpermanganaat $KMnO_4$ — vees lahustuv tumevioletne kristalne aine.

Kaaliumpermanganaati kasutatakse oksüdeerijana. Tema redutseerumisaste oleneb keskkonna reaktsioonist. $KMnO_4$ redutseerub happelises keskkonnas kahevalentse mangaani soolaks:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + \\ + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Looniliselt:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Seejuures tumevioletne permanganaadi lahus valastub.

Neutraalses ja nõrgalt leeliselises keskkonnas redutseerub kaaliumpermanganaat mangaan(IV)oksiidiks MnO_2, mis sadeneb pruunide helvestena:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 \downarrow + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

Looniliselt:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Tugevasti leeliselises keskkonnas ja väikese koguse redutseerija manulusel redutseerub kaaliumpermanganaat kaaliummanganaadiks(VI) K_2MnO_4:

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Looniliselt:

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Seejuures muutub tumevioletne lahus roheliseks.

Küsimused ja harjutused.

1. Milliseid oksiide moodustab mangaan? Millise iseloomuga need on?
2. Milline mangaani ühend on kõige püsivam?
3. Milline omadus on kõige iseloomulikum seitsmevalentse mangaani ühenditele?
4. $KMnO_4$ ja $MnSO_4$ lahuste kokkuvalamisel tekib sade — MnO_2. Koostada reaktsiooni võrrand.
5. Divesiniksulfiidi juhtimisel väävelhappega hapustatud kaaliumpermanganaadi lahusesse eraldub väävel. Koostada reaktsiooni võrrand.

§ 127. Tehneetsium. Reenium. Tehneetsium on esimene sünteetiline element. Ta saadi 1937. a. molübdeeni kiiritamisel deutronitega:

$$^{95}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H = {}^{96}_{43}Tc + {}^{1}_{0}n$$

Praegusel ajal on tehneetsiumi tootmise lähteaineteks uraani lõhustumise produktid tuumareaktorites. Kõikidest tehneetsiumi tuntud isotoopidest on püsivaim ^{99}Tc.

Keemiliste omaduste poolest on tehneetsium analoogiline vaadeldava alagrupi teiste elementidega. Ta moodustab mitu ühendit, millest tähtsaim on naatriumtehnetaat(VII) $NaTcO_4$. See on väga efektiivne metallide korrosiooni inhibiitor, kuid saadava tehnetaadi(VII) väikesed hulgad ei võimalda teda kasutada nendel eesmärkidel.

Reeniumi on maakoores umbes $1 \cdot 10^{-7}$%. See on väga hajutatud element. Reeniumi mineraale pole leitud. Teda leidub looduses peamiselt molübdeniitide koostises. Nende särdamisel moodustub kõrvuti molübdeen(VI)oksiidiga reenium(VII)oksiid Re_2O_7, millest saadakse reeniumi.

Reenium on hõbevalge metall; sulamispunkt 3170 °C; tihedus 20,9 g/cm³ ($20{,}9 \cdot 10^3$ kg/m³).

Õhus algab reeniumi oksüdatsioon alles temperatuuril 1000 °C. Reenium ei lahustu soolhappes. Väävelhappes lahustub ta keetmisel, lämmastikhappes aga tavalisel temperatuuril.

Reeniumi kasutatakse vaakuumelektrotehnikas; tema lisamine volframile pikendab elektripirni hõõgniitide eluiga. Reeniumi sulameid kasutatakse täitesulepea sulgede otsikute, kompassinõelte ja kaaluosutite valmistamisel. Elektrolüütilise reeniumkattega raudlehtedest valmistatakse tsisterne ja paake soolhappe transpordiks. Reeniumi ja tema ühendeid kasutatakse keemiatööstuses katalüsaatoritena.

Reenium moodustab hapnikus põlemisel oksiide ReO_3 ja Re_2O_7. Reenium(VII)oksiid Re_2O_7 on tahke aine. Ta lahustub vees, moodustades reenium(VII)happe $HReO_4$, mis on permangaanhappest veidi nõrgem. Reenium(VII)happe sooli nimetatakse *renaatideks*-(VII). Reenium(VI)oksiid ReO_3 lahustub aeglaselt leelistes, moodustades ebapüsiva reenium(VI)happe H_2ReO_4 sooli, mis lagune-

vad renaatideks (VII) ja amfoteerseks reenium (IV) oksiidiks ReO_2. Renaadid (VII) redutseeruvad lahjendatud väävelhappe keskkonnas tsingiga vesinikreniidini (reeniumvesinikhappeni) HRe.

$$NaReO_4 + 4Zn + 5H_2SO_4 = HRe + 4ZnSO_4 + NaHSO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 4 & Zn - 2e = Zn^{2+} \\ 1 & Re^{7+} + 8e = Re^{-} \end{array}$$

Küsimused.

1. Millise valentsiga on reenium ühendites?
2. Millised oksiidid tekivad reeniumi oksüdatsioonil hapnikus? Milliste omadustega nad on?
3. Mis toimub renaatide (VII) redutseerimisel tsingiga lahjendatud väävelhappe keskkonnas?

XVIII PEATÜKK

PERIOODILISUSE SÜSTEEMI KAHEKSAS RÜHM

Perioodilisuse süsteemi VIII rühm erineb oma struktuurilt kõikidest teistest rühmadest. Perioodilisuse süsteemi loomise ajal väärisgaase ei tuntud. Pärast nende avastamist soovitas D. Mendelejev, arvestades väärisgaaside (nn. inertgaaside) keemilist inaktiivsust ja inertsust, paigutada nad perioodilisuse süsteemi nullrühma. Viimasel ajal on hakatud nullrühma elemente ja kaheksanda rühma triaade käsitlema kui kaheksanda rühma kahte alarühma. See on tingitud sellest, et 1962. a. saadi (N. Bartlett) esimesed väärisgaaside ühendid ning kujutlus väärisgaaside keemilisest inertsusest osutus ebaõigeks. Nn. nullrühma kaotamine ja kaheksanda rühma uus struktuur (vt. kaanetabel) muudab D. Mendelejevi perioodilisuse süsteemi ühtsemaks.

Kaheksanda rühma ühe alarühma moodustavad väärisgaasid: heelium, neoon, argoon, krüptoon, ksenoon ja radoon. Teine alarühm koosneb kolmest triaadist. *Esimene triaad* — raud, koobalt ja nikkel — asub neljandas perioodis, *teine triaad* — ruteenium, roodium ja pallaadium — viiendas ja *kolmas triaad* — osmium, iriidium ja plaatina — kuuendas perioodis.

Raua triaad. Esimest triaadi nimetatakse raua triaadiks. Kõik kolm metalli on lähedaste omadustega. Nende aatomitel on välise energianivoo *s*-alanivoos kaks elektroni. Ülejäänud valentselektronid asuvad eelviimase nivoo *d*-alanivoos (tabel 30).

Vaadeldavad metallid on ühendites kõige sagedamini kahevalentsed. Nad moodustavad aga ka ühendeid, milles ilmneb kõr-

Tabel 30

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energianivoode ja alanivoode järgi
Raud	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6 4s^2}$
Koobalt	Co	27	$\ldots 3s^2 3p^6 \underline{3d^7 4s^2}$
Nikkel	Ni	28	$\ldots 3s^2 3p^6 \underline{3d^8 4s^2}$

gem positiivne valents: 3+, 4+ ja 6+. Kõrgema valentsiga ühendite püsivus väheneb rauast niklini. Näiteks raual on valents 3+ püsiv; ioon Co^{3+} eksisteerib, kuid on tugev oksüdeerija, mis on võimeline oksüdeerima vett; ioon Ni^{3+} on ebapüsiv.

§ 128. Raud looduses. Malm. Teras. VIII rühma elementidest on looduses kõige enam levinud raud, mis moodustab 4,2% maakoore massist.

Tähtsaimad rauamaagid on magnetiit Fe_3O_4 (leiukohad on Uraalis, Aserbaidžaanis ja Siberis); hematiit ehk punane rauamaak Fe_2O_3 (Ukrainas); limoniit ehk pruun rauamaak $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Kertšis ja Lõuna-Uraalis). Rikkaimad rauamaagi leiukohad on Kurski oblastis ja selle naaberrajoonides. Neid leiukohti nimetatakse Kurski magnetiliseks anomaaliaks. 1919. aastal alustati siin uurimistöid, mille tulemusena avastati hiiglaslikud rauamaagi varud. Kurski magnetilise anomaalia üksikute rajoonide maagis ületab rauasisaldus 60%. 1980. aastaks hakatakse siin tootma kuni 60 milj. tonni (60 Tg) maaki aastas.

Kurski magnetilise anomaalia territooriumil avastati kaheksateist rauamaagi leiukohta. Nende varusid hinnatakse 10 triljonile tonnile (10 milj. Tg). See ületab kolmekordselt kõiki ülejäänud rauamaagivarusid kogu maakeral. Kurski magnetiline anomaalia on hiiglasuure pindalaga — 160 tuhat km^2. Kuid see ei haara veel tema piire. Spetsialistid väidavad, et Kurski magnetiline anomaalia ulatub kaugele Ukrainasse, Valgevenesse, Balti vabariikidesse ja isegi Koola poolsaarele.

Viimastel aastatel on avastatud suured rauamaagi leiukohad Karaganda, Kustanai, Irkutski ja Tšitaa oblastis, Lõuna-Jakuutias, Angara jõe alamjooksu rajoonis — Krasnojarski krais. Maagi üldisi perspektiivvarusid hinnatakse nendes rajoonides kümnetele miljarditele tonnidele (kümnetele tuhandetele teragrammidele). Rikas rauamaakide leiukoht avastati Kasahstanis. Rauamaakide varude poolest on Nõukogude Liit esikohal maailmas.

Rauamaagi töötlemisel saadakse malmi — raua sulamit süsinikuga, mis sisaldab 1,7 kuni 5% süsinikku ja väävli, räni, fosfori, mangaani ning mõningate teiste elementide lisandeid. Suure süsinikusisalduse tõttu ei ole malm sepistatav ega venitatav.

Raua ja süsiniku sulam, mis sisaldab alla 1,7% süsinikku, on vastupidav, kõva ja elastne. Teda saab sepistada ja valtsida. Niisugust sulamit nimetatakse teraseks. Olenevalt süsinikusisaldusest jaotatakse teras kahte liiki: kõva teras (0,2—1,7% süsinikku) ja pehme teras (alla 0,2% süsinikku).

§ 129. Kõrgahjuprotsess. Malmi toodetakse kõrgahjudes. Ülemise avause — suudme kaudu laaditakse kõrgahju särdamispanus — segu —, mis koosneb vahelduvatest maagi-, koksi- ja räbustajakihtidest. Koks on maagi redutseerimisprotsessis vajaliku soojuse allikaks. Pealegi moodustub temast süsinikoksiid, mis etendab redutseerija osa. Räbustajad on vajalikud selleks, et muun-

dada maagis leiduvat aherainet (ränidioksiid, savi) kergesti sulavateks ühenditeks — räbuks.

Kõrgahju alumises osas (joon. 99), kuhu puhutakse temperatuurini 600—800°C eelkuumendatud õhku, põleb koks intensiivselt

$$C+O_2=CO_2$$

Moodustuv süsinikdioksiid läbib hõõguva koksikihi ja muundub süsinikoksiidiks:

$$CO_2+C=2CO$$

Kõrgahju ülemises osas temperatuuril 450—500° C raud(III)oksiid redutseerub kuni Fe_3O_4 moodustumiseni:

$$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2$$

Temperatuuril ligikaudu 600°C Fe_3O_4 redutseerub edasi kuni raud(II)oksiidini FeO:

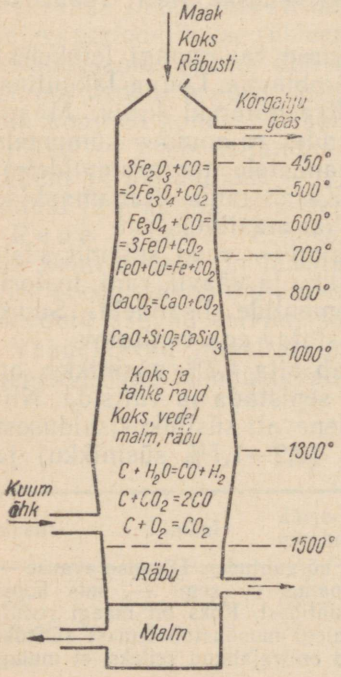
$$Fe_3O_4+CO=3FeO+CO_2$$

Kõrgema temperatuuri tsoonis (umbes 700°C) eraldub raud(II)oksiidist vaba metall:

$$FeO+CO=Fe+CO_2$$

Raud(III)oksiidi redutseerimist rauaks võib kujutada skeemina:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$$



Joon. 99. Kõrgahjuprotsessi kulgemise skeem.

Süsinikdioksiid, mis moodustub raua oksiidide redutseerimisel, reageerib osaliselt uuesti hõõguva koksiga muundudes süsinikoksiidiks.

Kõrgahjust väljuvad gaasid sisaldavad kuni 30% CO. Neid põletatakse erilistes seadmetes — kauperites — kõrgahju puhutava õhu eelkuumendamiseks. Maagist eralduv vaba raud langeb aegamööda allapoole ja sulab temperatuuril ligikaudu 1200°C, lahustades süsinikku. Ühtlasi moodustub raudkarbiid ehk tsementiit Fe_3C, mis samuti lahustub sulanud metallis:

$$3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$$
$$3Fe+C=Fe_3C$$

Selliselt küllastub raud süsinikuga ja moodustub malm.

Maagis leiduvad mangaani, räni ja fosfori ühendid redutseeruvad hõõguva koksi toimel:

$$MnO+C=Mn+CO$$
$$SiO_2+2C=Si+2CO$$
$$P_2O_5+5C=2P+5CO$$

Osa mangaanist, ränist ja väävlist (tuhast) siirdub räbusse, osa nendest elementidest ja peaaegu kogu fosfor lahustub sulamalmis.

Räbustajana kasutatakse aheraine kõrvaldamiseks lubjakivi $CaCO_3$. Kõrgel temperatuuril laguneb lubjakivi kaltsiumoksiidiks ja süsinikdioksiidiks:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Reageerides aherainega (SiO_2, Al_2O_3 ja teised oksiidid), moodustab kaltsiumoksiid räbu — kaltsiumsilikaatide ja -aluminaatide segu.

Sulanud malm ja räbu voolavad kõrgahju alumisse ossa. Räbu on kergem ning koguneb malmi peale, vältides sel teel malmi oksüdatsiooni kõrgahju siirduva hapniku toimel. Malm ja räbu lastakse kõrgahjust eraldi välja erineval kõrgusel asuvate avauste kaudu.

Eristatakse järgmisi malmiliike.

Valumalm. Kasutatakse hoorataste, masinapinkide, pliidiraudade jne. valamiseks. Süsinikku sisaldab grafiidina ja on murdekohal halli värvusega. Sellepärast nimetatakse teda *halliks malmiks.*

Töötlusmalm. Seda malmi kasutatakse terase tootmiseks. Süsinik sisaldub temas tsementiidina Fe_3C. Töötlusmalm on hallist malmist heledam ja eristamiseks nimetatakse seda sageli *valgeks malmiks.*

Erimalm. Seda malmi kasutatakse kõrgekvaliteedilise terase tootmiseks.

Kõrgahjus saadav räbu leiab kasutamist tsemendi ja teiste ehitusmaterjalide tootmisel.

Viimasel ajal on hakatud kõrgahjuräbu kasutama toorainena uute materjalide — *sitallide* tootmisel. See nimetus on koostatud kahest venekeelsest sõnast — стекло ja кристаллы. Sitallid on kõrge kuumakindluse, keemilise vastupidavuse ja kulumiskindlusega. Tugevuse poolest ei jää nad maha betoonist ja metallist ning leiavad tulevikus laialdast kasutamist majade, teraviljasalvede ja veehoidlate ehitamisel, torude valmistamisel jne.

Meil luuakse praegu uut tööstusharu — sitallide suurtööstuslikku tootmist.

Küsimused.

1. Missugused reaktsioonid kulgevad kõrgahjus?
2. Mis on malm? Milline on tema koostis? Mille poolest erineb valge malm hallist?
3. Mis on räbustid? Millist ülesannet nad täidavad?
4. Mida kujutab enesest kõrgahjus moodustuv räbu?

§ 130. Terase tootmine malmist. Malmi ümbertöötamine teraseks seisneb süsiniku ja teiste lisandite sisalduse vähendamises.

On tuntud mitu terase saamise meetodit. Tähtsamad neist on: 1) *konvertermenetlus* (*Bessemeri menetlus*); 2) *martäänmenetlus;* 3) *elektrisulatus.*

Konvertermenetlusel puhutakse läbi sula malmi rõhu all olevat õhku, mis oksüdeerib malmis sisalduva süsiniku jt. lisandid. See protsess toimub suures metallist agregaadis — konverteris, mida on võimalik pöörata ümber horisontaaltelje. Konverteril on tulekindel sisevooderdis. Konverteri põhja läbib suur arv avasid õhu läbipuhumiseks.

Konverter täidetakse vedela malmiga ja temast puhutakse läbi õhku. Seejuures toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$2Fe + O_2 = 2FeO$$
$$Si + O_2 = SiO_2$$
$$2Mn + O_2 = 2MnO$$

Tekkiv raud(II)oksiid lahustub vedelas metallis ja oksüdeerib temasse jäänud räni ja mangaanilisandid:

$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$$
$$FeO + Mn = Fe + MnO$$

Mangaan(II)oksiid ja ränidioksiid moodustavad räbu — mangaan(II)silikaadi:

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3$$

Mangaani ja eriti räni oksüdatsioonil eraldub suur hulk soojust, mistõttu sulanud metalli temperatuur tugevasti tõuseb. Neil tingimustel toimub süsiniku väljapõlemine:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$CO_2 + C = 2CO$$

Süsinikusisalduse vähenemisel sulanud massis tugevneb raua oksüdatsioon. Moodustuv raud(II)oksiid (FeO) halvendab tunduvalt terast. Seepärast redutseeritakse teda, lisades redutseerijana mangaani *ferromangaanina* või räni *ferrosiliitsiumina*.

Lisatav mangaan redutseerib rauda tema oksiidist ja soodustab ühtlasi kahjuliku lisandi — väävli eraldumist:

$$FeS + Mn = Fe + MnS$$

Mangaan(II)sulfiid (MnS) ei lahustu vedelas metallis ja siirdub räbusse.

Ränidioksiidi (SiO_2) sisaldav («happeline») vooderdis on konverteris mittesobiv, kui malmi fosforisisaldus on üle sajandikprotsendi, sest fosfori oksüdatsioonil moodustuv difosforpentoksiid happelise oksiidina ei reageeri ränidioksiidiga ja jääb terasesse, muutes viimase rabedaks. Selle vältimiseks tegi inglise teadlane Thomas ettepaneku kasutada konverteri vooderdisena aluseliste oksiidide CaO ja MgO segu («aluseline» vooderdis), mis moodustub dolomiidi kuumutamisel:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 = CaO + MgO + 2CO_2$$

Põletatud lupja lisatakse ka malmile enne tema valamist konverterisse.

Aluselise vooderdise puhul reageerib kaltsiumoksiid difosforpentoksiidiga, moodustades räbusse siirduva ühendi $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$:

$$4CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$$

Seda ainet, mis on tuntud *toomasräbu* nime all, kasutatakse fosforväetisena.

Tunduv osa kogu toodetavast terasest saadakse *martäänmenetlusel*. Selle meetodi järgi sulatatakse malm koos vanaraua ja rauamaagiga nn. regenereerivates martäänahjudes [1]. Kõrge temperatuur saavutatakse ahjus põleva gaasi põletamise arvel õhus (põlev gaas ja õhk kuumendatakse eelnevalt kõrgema põletamistemperatuuri saavutamiseks).

Malmis leiduv süsinik ja lisandid oksüdeeruvad õhuhapniku ja raud(III)-oksiidi toimel. Sõltuvalt malmi fosforisisaldusest võib martäänahju vooderdis olla kas happeline või aluseline. Põletatud dolomiidist vooderdisega ahju kasutatakse kõrgema fosfori- ja väävlisisaldusega malmi töötlemisel teraseks.

Metallurgiliste protsesside intensiivistamisel metallurgilistes agregaatides (kõrgahjus, konverteris, martäänahjus) on suured perspektiivid hapnikuga rikastatud õhu kasutamisel. Hapnikupuhumine tõstab protsessi temperatuuri, vähendab kahjulike gaaside sisaldust terases, parandades sellega tema mehaanilisi omadusi. Gaaside üldruumala vähendamine hapnikupuhumisel vähendab ka gaasidega eemalduva soojuse hulka. Hapnikupuhumine vähendab läbipuhumise aega ja tõstab konverteri tootlikkust.

Mainitud kahest terase tootmise meetodist on hapnikupuhumisega konvertermenetlus ökonoomsem. Ta võimaldab lühema aja ja väiksemate kapitalimahutuste ja ekspluatatsioonikuludega tunduvalt tõsta terase toodangut.

---

[1] Martäänahjud said niisuguse nimetuse selle tõttu, et nad võimaldavad kasutada (regenereerida) väljuvate gaaside soojust.

Viimasel ajal on omandanud suure tähtsuse kõrgekvaliteediliste legeeritud teraste tootmine elektriahjudes. Legeerituteks nimetatakse selliseid teraseid, mis sisaldavad terase omadusi tunduvalt parandavaid lisandeid, näiteks niklit, kroomi, volframit, molübdeeni, titaani ja teisi elemente. Näiteks kiirlõiketeras, mis sisaldab 18% W, 4% Cr ja 1% V, säilitab kõvaduse väga kõrgel temperatuuril ja teda kasutatakse töö käigus tugevasti kuumenevate puuride, lõiketerade ja teiste lõiketööriistade valmistamiseks.

Suurt huvi pakuvad ränisisaldusega terased. Teras, mis sisaldab kuni 4% räni, on suurepäraste magnetiliste omadustega (magnetiseerub kiiremini kui kõige puhtam raud); teda kasutatakse elektritransformaatorite tootmisel.

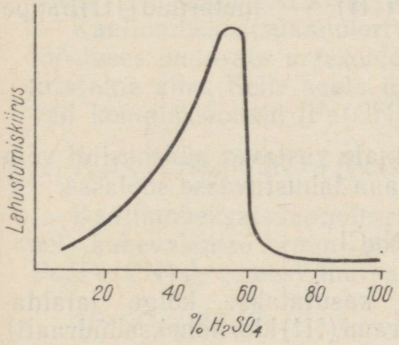
Küsimused.

1. Milles seisneb konverter- ja martäänmenetluse olemus?
2. Missuguse tähtsusega on hapnikupuhumine metallurgias?
3. Kas on suure SiO_2-sisaldusega konverteri vooderdis kõlblik tunduvaid fosforihulki sisaldava malmi ümbertöötamisel?
4. Missuguseid teraseid nimetatakse legeerituteks?

§ 131. Raua omadused. Raud on läikiv valge metall, mis sulab temperatuuril 1539 °C; tema tihedus on 7,86 g/cm³ ($7{,}86 \cdot 10^3$ kg/m³). Raud tõmbub magneti külge. Täiesti puhas (ühenditest eraldunud) raud on tugevasti pihustatuna võimeline iseenesest õhus süttima. Keemiliselt puhas kompaktne raud ei muutu õhu ega vee toimel. Kuid tavaline raud sisaldab mitmesuguseid lisandeid ja allub seetõttu niiskes õhus kergesti korrosioonile. Moodustunud roostekiht on habras ja poorne, ei takista metalli kontakti ümbritseva keskkonnaga ega kaitse edasise oksüdeerumise eest.

Kõrgel temperatuuril reageerib raud veega, tõrjudes välja vesinikku. Raud lahustub sool- ja väävelhappes, moodustades kahevalentse raua sooli. Kõver joonisel 100 näitab raua lahustumise kiirust väävelhappes olenevalt H_2SO_4 kontsentratsioonist. Kroomhape ja kontsentreeritud lämmastikhape muudavad raua passiivseks. Raua pinnal moodustuv kile ei ole aga vastupidav ja laguneb kergesti väljaspool passivaatori keskkonda.

Raua korrosiooni kiirus nõrgalt happelistes ja nõrgalt leeliselistes lahustes ei sõltu pH väärtusest. Happelises keskkonnas kasvab korrosiooni kiirus pH vähenemisel. Korrosioonikindlus ilmneb



Joon. 100. Raua lahustumiskiirus väävelhappes olenevalt väävelhappe kontsentratsioonist.

raual leeliselises keskkonnas. See seletub metalli pinnal moodustuva raudhüdroksiidiga, mille lahustuvus väheneb pH suurenedes. Leelis- ja leelismuldmetallide hüdroksiidide lahjendatud lahused kaitsevad rauda korrodeerumise eest ainult süsinikdioksiidi puudumisel. Kuid tavalistes atmosfääri tingimustes leelis neutraliseerub süsinikdioksiidiga ja korrosioonikaitse lõpeb. Kuum kontsentreeritud leeliselahus reageerib aeglaselt rauaga. Reaktsioon toimub ka sulatatud leelisega.

Raud reageerib vahetult kloori, väävli, fosfori ja teiste mittemetallidega. Kuumutatud raud põleb hapnikuvoolus.

Ühendites on raud põhiliselt kahe- ja kolmevalentne. Raud moodustab oksiide: raud(II)oksiid FeO, raud(III)oksiid Fe_2O_3, raud(II, III)oksiid Fe_3O_4.

Raud(II)oksiid on vees lahustumatu. Sellele vastav hüdroksiid $Fe(OH)_2$ saadakse leelise toimel kahevalentse raua sooladesse:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Moodustuv raud(II)hüdroksiid on valge värvusega. Reageerimisel õhuhapniku ja veega oksüdeerub see kiiresti ja moodustab pruunikaspunase värvusega $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Raud(II)hüdroksiid on vees ja leeliste lahustes lahustumatu, kuid reageerib hapetega ja on järelikult aluseliste omadustega.

Kahevalentse raua sooladest on tähtsaim raud(II)sulfaat-7-vesi (raudvitriol) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). See on heleroheline kristalne vees lahustuv aine; õhus ta porsub ja oksüdeerub aeglaselt, moodustades kolmevalentse raua hüdroksiidsoola.

Raudvitrioli kasutatakse villa värvimisel, puidu konserveerimisel ja mineraalvärvide valmistamisel.

Raud(III)oksiidi (Fe_2O_3) kasutatakse *raudmenniku* nime all pruuni värvainena. Raud(III)oksiid ja hüdroksiid $Fe(OH)_3$ on nõrgalt väljendunud amfoteersete omadustega. Näiteks Fe_2O_3 kokkusulatamisel soodaga tekib ferraat(III) — metaraud(III)happe $HFeO_2$ sool:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

Raud(III)oksiid ei lahustu vees. Temale vastavat hüdroksiidi võib saada leelise toimel kolmevalentse raua lahustuvasse soolasse:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

Kolmevalentse raua sooladest kasutatakse kõige laialdasemalt raud(III)kloriid-6-vett (raud(III)kloriidheksahüdraati)

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (tumekollased, õhus laialivalguvad kristallid). Seda ühendit kasutatakse riide värvimisel.

Raud(II, III)oksiid Fe_3O_4 on kõige püsivam raua oksiid. Ta tekib raua kuumutamisel õhus:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

või veeauru toimel hõõguvasse rauasse:

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

Raud(II, III)oksiid on musta värvuse ja metalse läikega aine. Segus alumiiniumipulbriga kasutatakse seda termiidi nime all terasosade kokkukeevitamiseks. Termiit süüdatakse erilise sütiku (BaO_2 ja Al-pulbri segu) abil. Põlemisel saavutatakse temperatuur, mis ulatub 3500 °C. Reaktsioon väljendub võrrandiga

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 9Fe + 4Al_2O_3 + 795 \text{ kcal} \quad (\text{ehk } +3330 \text{ kJ})$$

Raud moodustab süsinikoksiidiga karbonüüle. Praktilise tähtsusega on raudpentakarbonüül $[Fe(CO)_5]$. Seda saadakse süsinikoksiidi reageerimisel peene rauapulbriga kõrge rõhu all ja temperatuuril 150—200 °C. See on värvuseta vedelik, tihedus 1,45 g/cm³ ($1{,}45 \cdot 10^3$ kg/m³) ja keemispunkt 102,7 °C. Pentakarbonüül ei lahustu vees, kuid lahustub orgaanilistes lahustites. Kõrgel temperatuuril ta laguneb, eraldades väga puhast rauda, mida kasutatakse elektrotehnikas ja katalüsaatorina.

Raua anoodsel oksüdatsioonil kontsentreeritud leeliselahuses moodustuvad ferraat(VI)ioonid FeO_4^{2-}, mis sisaldavad kuuevalentset rauda. Ferraat(VI)ioon moodustab soolasid — *ferraate(VI)*. Ferraadid tekivad ka raud(III)oksiidi Fe_2O_3 kokkusulatamisel kaaliumnitraadiga leelise manulusel:

$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

Happelises keskkonnas lagunevad ferraat(VI)ioonid hapniku eraldumisega.

Raud on võimeline moodustama kompleksühendeid. Suure tähtsusega on järgmised kompleksühendid.

Kaaliumheksatsüaanoferraati(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ nimetatakse tööstuses *punaseks veresoolaks*. See on vees lahustuv tumepunane kristalne aine. Selle soola dissotsiatsioonil vesilahuses moodustuvad kompleksioonid $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$$K_3[Fe(CN)_6] = 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Kaaliumheksatsüaanoferraadi(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ lahuse lisamisel kahevalentse raua soola lahusele tekib Turnbulli sinise $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ tumesinine sade:

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2SO_4$$

Ioonilisel kujul.

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

Kaaliumheksatsüaanoferraati(III) kasutatakse kahevalentse raua ioonide avastamisel.

Kaaliumheksatsüaanoferraati(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ nimetatakse tööstuses *kollaseks veresoolaks.* See on helekollane kristalne aine, mis dissotsieerub vesilahuses kompleksioonide $[Fe(CN)_6]^{4-}$ moodustumisega:

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Kaaliumheksatsüaanoferraat(II) lahuse toimel kolmevalentse raua soola lahusesse moodustub tumesinine berliini sinise $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sade:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12KCl$$

Ioonilisel kujul:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

Kaaliumheksatsüaanoferraat(II) on reaktiiviks kolmevalentsele rauale. Teiseks reaktiiviks Fe^{3+}-ioonide avastamiseks on tiotsüaanvesinikhappe sool — kaaliumtiotsüanaat KSCN või ammooniumtiotsüanaat NH_4SCN. Ioonid SCN^- ühinevad Fe^{3+}-ioonidega, moodustades vähedissotsieeruva tumepunase raud(III)tiotsüanaadi $[Fe(SCN)_3]$:

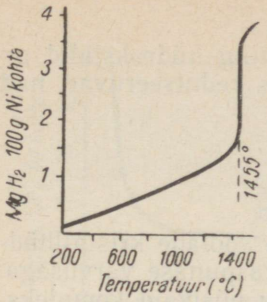
$$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

Küsimused ja harjutused.

1. Missuguseid oksiide ja hüdroksiide moodustab raud? Millíne on nende keemiline iseloom?
2. Missugused rauaühendid on püsivamad — raud(II)- või raud(III)soolad?
3. Mis on termiit? Millel põhineb tema kasutamine?
4. Arvutada raua valents kollases veresoolas $K_4[Fe(CN)_6]$ ja punases veresoolas $K_3[Fe(CN)_6]$.
5. Koostada molekulaarsed ja ioonilised võrrandid reaktsioonidele: a) $Fe_2(SO_4)_3$ ja $K_4[Fe(CN)_6]$, b) $FeCl_2$ ja $K_3[Fe(CN)_6]$ vahel. Kuidas nimetatakse aineid, mis sadestuvad reaktsioonide tulemusena?

§ 132. Koobalt ja nikkel. Koobalt ja nikkel leiduvad looduses ühenditena, peamiselt arseeni ja väävliga (näiteks koobaltpüriit CoS_2, kobaltiin CoAsS, nikliläik NiAsS). Koobaltit on maakoores $2 \cdot 10^{-3}$ %, niklit $2 \cdot 10^{-2}$ %.

Koobalt ja nikkel on läikivad metallid ja nagu raudki magnetiliste omadustega. Koobalti tihedus on 8,79 g/cm³ ($8{,}79 \cdot 10^3$ kg/m³), nikli tihedus — 8,9 g/cm³ ($8{,}9 \cdot 10^3$ kg/m³). Koobalti sulamispunkt on 1490 °C, niklil 1452 °C.



Joon. 101. Vesiniku lahustuvus niklis.

Kõik raua triaadi elemendid neelavad kõrgemal temperatuuril vesinikku. Eriti tugevasti on see võime välja kujunenud niklil (joonis 101).

Koobalt ja nikkel on keemiliselt vähe aktiivsed elemendid. Tavalisel temperatuuril on nad vee, niiske õhu ja leeliste suhtes vastupidavad. Koobalt ja nikkel lahustuvad aeglaselt sool- ja lahjendatud väävelhappes. Mõlemad lahustuvad hästi lämmastikhappes, moodustades kahevalentse koobalti ja nikli sooli. Kontsentreeritud lämmastikhape passiveerib neid metalle.

Koobaltit kasutatakse peamiselt eriteraste ja kõvasulamite valmistamisel, näiteks stelliidis. See on lõiketööriistade valmistamiseks tarvitatav sulam, mis sisaldab 40—50% koobaltit, 5—25% volframit, 13—35% kroomi ja 1,5—3% süsinikku.

Niklit kasutatakse metallesemete nikeldamisel. Kuid peamiselt kasutatakse niklit eriteraste ja mitmesuguste sulamite tootmisel. Niklilisand tõstab terase mehaanilist vastupidavust, kuuma- ja korrosioonikindlust. Niklit sisaldavad sulamid, näiteks melhior (80% Cu ja 20% Ni), konstantaan (59% Cu, 40% Ni, 1% Mn) on suure vastupidavusega korrosiooni suhtes.

Koobalt ja nikkel moodustavad oksiide, milles nad on kahe- ja kolmevalentsed: CoO, Co_2O_3, NiO, Ni_2O_3.

Koobalt(II)- ja nikkel(II)oksiid (CoO ja NiO) on vees lahustumatud. Nendele vastavaid hüdroksiide saadakse leeliste toimel lahustuvatesse sooladesse. Kahevalentse koobalti ja nikli hüdroksiidid on aluseliste omadustega. Hüdroksiididest on $Ni(OH)_2$ täiesti vastupidav õhu suhtes, kuna $Co(OH)_2$ oksüdeerub aeglaselt:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3$$

Kolmevalentse koobalti ja nikli hüdroksiide saadakse kahevalentse metalli hüdroksiidide oksüdatsioonil leeliselises keskkonnas, näiteks:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$

Kolmevalentse koobalti ja nikli oksiidid ning hüdroksiidid on tugevad oksüdeerijad. Happelises keskkonnas redutseeruvad nad kahevalentse metalli sooladeni:

$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

$$4Ni(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4NiSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

Niklisoolade vesilahused, samuti ka nende soolade kristallhüdraadid on rohelise, koobaltisoolad aga roosakaspunase värvusega.

Koobalt ja nikkel moodustavad väga palju püsivaid kompleksühendeid. Neist mõnede moodustumist kasutatakse analüütilises keemias.

Küsimused ja harjutused.

1. Missuguseid oksiide ja hüdroksiide moodustavad koobalt ja nikkel? Millised on nende omadused?
2. Kummad koobalti ja nikli ühenditest on stabiilsemad — kahe- või kolmevalentsete metallide omad?
3. Koostada ioonilised võrrandid reaktsioonidele: a) koobalt(III)oksiidi ja soolhappe, b) nikkel(III)hüdroksiidi ja väävelhappe vahel.

§ 133. Plaatinametallid. VIII rühma teise ja kolmanda triaadi elemente nimetatakse *plaatinametallideks* (tabel 31).

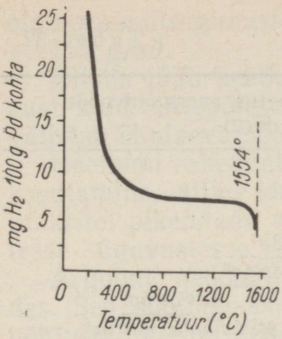
Tabel 31.

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energianivoode ja alanivoode järgi
Ruteenium	Ru	44	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^7 5s^1}$
Roodium	Rh	45	$\ldots 4s^2 4p^6 \underline{4d^8 5s^1}$
Pallaadium	Pd	46	$\ldots \underline{4s^2 4p^6 4d^{10}}$
Osmium	Os	76	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 \underline{5d^6 6s^2}$
Iriidium	Ir	77	$\ldots \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^7 6s^2}$
Plaatina	Pt	78	$\ldots \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^1}$

Plaatina avastati XVI sajandi keskel, ülejäänud plaatinametallid, välja arvatud ruteenium — XIX sajandi algul. Ruteeniumi avastas 1844. a. Kaasanis professor C. C. Claus ja andis talle nimetuse Venemaa auks (ladina keeles *Ruthenia* — Venemaa).

Plaatinametallid esinevad looduses peamiselt ehedalt ning tavaliselt kõik koos. Seejuures on maardlais tunduvalt rohkem plaatinat kui kõiki teisi plaatinametalle. Kõige rikkamad leiukohad asuvad Uraalis.

Kõik kuus metalli on üksteisega sarnased nii füüsikaliste kui ka keemiliste omaduste poolest. Enamikule plaatinametallidele on väga iseloomulik gaaside, näiteks vesiniku lahustamisvõime. Seejuures on pallaadium kõige aktiivsem. Kõver joonisel 102 näitab vesiniku lahustuvuse muutust pallaadiumis sõltuvalt temperatuurist.



Joon. 102. Vesiniku lahustuvus pallaadiumis.

Plaatinametallid on erakordselt vastupidavad mitmesuguste keemiliste mõjutuste vastu. Pallaadium lahustub lämmastikhappes, plaatina — kuningvees, ülejäänud metallid ei lahustu isegi kuningvees. Keemiliselt kõige vastupidavamaks on iriidium.

Kõik plaatinametallid on ühendites muutliku positiivse valentsiga kahest kuueni, ruteenium ja osmium on aga kuni kaheksavalentsed. Kõik nad kalduvad moodustama komplekse. Näiteks plaatina lahustumisel kuningvees moodustub kompleksne heksakloroplaatina(IV)hape $H_2[PtCl_6]$:

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

Kõikidest plaatinametallidest on suurima tähtsusega plaatina. See on hallikasvalge läikiv metall, mis sulab temperatuuril 1773 °C ja mille tihedus on 21,45 g/cm³ (21,45 · 10³ kg/m³). Tema paisumiskoefitsient on ligikaudu võrdne klaasi paisumiskoefitsiendiga. Seetõttu saab plaatinat joota klaasisse. Nimetatud omadusel põhineb plaatina kasutamine füüsikaaparaatide ehitamisel. Tänu kõrgele sulamistemperatuurile ja keemilisele vastupidavusele kasutatakse plaatinakausse ja tiigleid keemialaboratooriumides. Nagu kaheksanda rühma teisi metalle, kasutatakse ka plaatinat katalüsaatorina. Mõnel juhul valmistatakse temast elektroode.

Küsimused ja harjutused.

1. Millisel kujul leidub plaatinametalle looduses?
2. Missuguse valentsiga on plaatinametallid?
3. Kuidas suhtuvad plaatinametallid hapetesse? Koostada võrrand plaatina reageerimisest kuningveega.

§ 134. Väärisgaaside omadused ja kasutamine. Perioodilisuse süsteemis lõpevad kõik perioodid väärisgaasidega. Välise energianivoo struktuur on nende aatomitel väga püsiv. Heeliumil on selles nivoos kaks elektroni — s^2, ülejäänutel kaheksa elektroni — s^2p^6 (tabel 32).

Element	Sümbol	Järjenumber	Elektronide jaotus energianivoode ja alanivoode järgi
Heelium	He	2	$1s^2$
Neoon	Ne	10	$\ldots 2s^2 2p^6$
Argoon	Ar	18	$\ldots 3s^2 3p^6$
Krüptoon	Kr	36	$\ldots 3d^{10} 4s^2 4p^6$
Ksenoon	Xe	54	$\ldots 4d^{10} 5s^2 5p^6$
Radoon	Rn	86	$\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Ionisatsioonienergia on nullrühma elementidel kõikide teiste elementidega võrreldes tunduvalt kõrgem ja afiinsus elektroni suhtes palju madalam. Molekulid on neil tavalistes tingimustes üheaatomilised.

Väärisgaasi aatomitel ei ole paaristumata elektrone. Siiski on saadud ksenooni ja radooni ühendeid fluoriga, näiteks XeF_2, Xe_2F_6 ja ksenooni ühendeid fluori ja hapnikuga, näiteks XeF_4O_2. Tuntakse väärisgaaside vähepüsivaid ühendeid vee, divesiniksulfiidi, tolueeni ja fenooliga, näiteks $Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$, $Ar \cdot 2C_6H_5OH$, mis moodustuvad nähtavasti van der Waals'i jõudude kaasabil [1]. Kõik kristallhüdraadid sisaldavad kuus molekuli vett väärisgaasi ühe aatomi kohta. Väärisgaasi aatommassi suurenemisel kristallhüdraadi püsivus tõuseb. Viimasel ajal on saadud argooni ja krüptooni ühendeid elavhõbedaga, aga samuti heeliumi ühendeid fosfori, joodi, väävliga.

Heelium, neoon, argoon, krüptoon ja ksenoon avastati 1894.—1898. a. õhu koostises. Radoon avastati 1900. a. radioaktiivsete muundumiste uurimisel.

Heeliumi saadakse õige suurtes hulkades mõningatest looduslikest gaasidest; ülejäänud väärisgaase, v. a. radoon, saadakse õhust.

Sulamis- ja keemistemperatuurid kasvavad heeliumilt radoonini. Väärisgaaside keemistemperatuuride erinevustel põhineb nende lahutamine. Kõige madalam keemispunkt on heeliumil (−268,9 °C). Heeliumi aurustamisel saavutatakse temperatuur, mis on lähedane absoluutsele nullile. Seetõttu kasutatakse heeliumi väga madalate temperatuuride saamiseks.

Heeliumi (tavaliselt vesinikulisandiga) kasutatakse aerostaatide täitmiseks. Gaasi tõstejõud on võrdne 1 m^3 õhu ja 1 m^3 gaasi massi vahega. Näiteks on 1 m^3 õhu mass normaaltingimustes 1293 g, 1 m^3 vesiniku mass samades tingimustes 90 g; seega on vesiniku tõstejõud $1293 - 90 = 1203$ g/m^3. 1 m^3 heeliumi mass

[1] Need ühendid kuuluvad klatraatide hulka. *Toim.*

on normaaltingimustes 178 g, s. t. et tõstejõud on 1293 − 178 = = 1115 g/m³.

Niisiis jääb heelium tõstejõu poolest väga vähe maha vesinikust, kuid mittepõleva gaasina on tal see eelis, et tema kasutamine välistab õhulaeva põlemasüttimise ja plahvatamise.

Heeliumi rakendatakse tuukritele antava õhu koostisosana. Õhu kasutamine, milles lämmastik on asendatud heeliumiga, võimaldab tuukritel pikendada vee all viibimise aega ja sukelduda suurematesse sügavustesse.

Argooni, neooni ja krüptooni kasutatakse valgusreklaamitorudes. See põhineb asjaolul, et elektrilahendus läbi nende gaaside põhjustab eredat helendumist. Argoon annab sinise, neoon punase ja krüptoon rohelise valguse. Neoonlampe kasutatakse majakate signalisatsiooniseadmetes, kuna nende lampide valgus neeldub udus vähe. Peale selle kasutatakse neooni televisiooniaparatuuris: neooni helendamine tugevneb või nõrgeneb silmapilkselt toitevoolu tugevuse igasugusel muutusel.

Segus lämmastikuga kasutatakse argooni elektripirnide täitmiseks. Samal otstarbel kasutatakse viimasel ajal krüptooni ja ksenooni. Nendega täidetud elektripirnidel on eredam valgus ja eluiga on suurem kui tavalistel elektripirnidel.

Küsimused.

1. Missugusel väärisgaaside omadusel põhineb nende lahutamine?
2. Kus kasutatakse väärisgaase?
3. Missugusel heeliumi omadusel põhineb tema kasutamine väga madalate temperatuuride saamiseks?

XIX PEATÜKK

ORGAANILISED ÜHENDID. POLÜMEERIDE KEEMIA JA POLÜMEERSED MATERJALID

§ 135. Keemilise struktuuri teooria põhisätted ja orgaaniliste ühendite klassifikatsioon. *Orgaanilisteks ühenditeks nimetatakse ühendeid, mille koostisse kuulub süsinik.* Termin *orgaaniline ühend* tekkis siis, kui arvati, et need ühendid moodustuvad ainult orgaanilises maailmas — loomsetes ja taimorganismides. Orgaaniliste ainete moodustamise võime omistati erilise «elujõu» osavõtule. Sellise vaate pooldajad — vitalistid — eitasid igasugust võimalust orgaaniliste ainete kunstlikuks saamiseks. Metafüüsilisel idealismil põhinev vitalism oli reaktsiooniliseks, teadusevastaseks ja orgaanilise keemia arengut pidurdavaks vaateks.

Esmakordselt saadi orgaaniline ühend kunstlikult 1824. a. saksa teadlase Wöhleri poolt, kes sünteesis oblikhappe, mida leidub mõnede taimede koostises. 1828. a. sai Wöhler kunstlikult karbamiidi — elava organismi elutegevuse produkti. Wöhleri sünteesid olid tõsiseks löögiks vitalistide kujutlustele.

Hiljem, tänu Berthelot', Kolbe, Butlerovi ja teiste keemikute töödele, kes said sünteetiliselt paljusid keeruka koostisega orgaanilisi ühendeid (näiteks rasvu, süsivesikuid) tõestati lõplikult vitalismi alusetus. Möödunud sajandi kuuekümnendatel aastatel tuli A. M. Butlerov järeldusele, et «võib olla kindel võimaluses saada iga orgaanilist ainet sünteetiliselt».

Tänapäeval tuntakse üle kolme miljoni orgaanilise ühendi, anorgaaniliste ainete arv ei ulatu aga saja tuhandeni. Enamikku tuntud orgaanilistest ainetest ei leidu looduses, vaid saadakse kunstlikult.

Orgaaniliste ühendite keemia arengus oli suure tähtsusega *keemilise struktuuri teooria*, mille püstitas Butlerov 1861. a. Keemilise struktuuri teooria on *õpetus aatomite vastastikusest seosest, paigutusest ja vastastikusest mõjust orgaaniliste ainete molekulides.* Aja jooksul täiendati Butlerovi teooriat paljude teadlaste töödega, eriti saksa keemiku A. Kekulé (1829—1896) ja suure vene teadlase V. V. Markovnikovi (1838—1904) poolt.

Keemilise struktuuri teooria põhisätted on järgmised.

1. Iga aine on kindla, temale omase keemilise struktuuriga, s. t. molekulides on aatomid ühinenud üksteisega rangelt määratletud järjestuses.

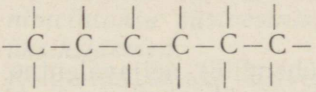
2. Molekulis olevad aatomid avaldavad vastastikku mõju siis, kui nad on vahetult seotud, aga ka siis, kui nad on seotud teiste aatomite kaudu.

3. Ainete omadused olenevad aatomite ühinemise järjestusest molekulis ja nende mõjust üksteisele.

4. Liitaine keemilist struktuuri saab kindlaks teha keemiliste muundumiste uurimisega, ja vastupidi, antud aine struktuuri alusel võib otsustada tema keemiliste omaduste üle.

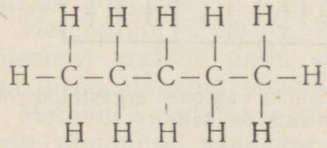
Keemilise struktuuri teooria loomisel juhindus Butlerov järgmistest kujutlustest: 1) igal süsiniku aatomil on neli valentsühikut ning ta võib liita endaga teiste elementide aatomeid või aatomite rühmi; 2) kõik süsiniku valentsid on samaväärsed; 3) süsiniku aatomid on võimelised ühinema üksteisega, moodustades aatomite «ahelaid» ehk molekuli «süsinikskeleti».

Näiteks:



Orgaaniliste ühendite klassifikatsioon. Kõik orgaanilised ained jagatakse kolme rühma.

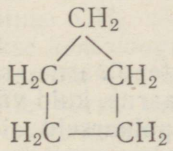
I Atsüklilised ühendid — süsiniku aatomite lahtise ahelaga ühendid, näiteks:



pentaan

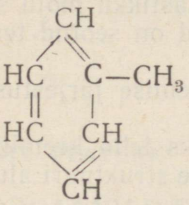
II Karbo- ehk isotsüklilised ühendid — sisaldavad molekulides süsiniku aatomitest tsükleid. Karbotsüklilised ühendid jagatakse kahte alarühma:

1) Alitsüklilised ühendid, näiteks:



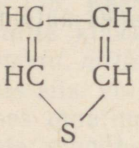
tsüklopentaan

2) Aromaatsed ühendid — sisaldavad molekulides kuuest süsiniku aatmist koosnevat tsüklilist rühmitust. Seda rühmitust nimetatakse benseenirõngaks ehk -tuumaks, näiteks:



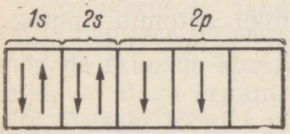
tolueen

III Heterotsüklilised ühendid. Nende ühendite molekulid sisaldavad tsükleid, mis koosnevad mitte ainult süsiniku, vaid ka teiste elementide aatomitest, näiteks:

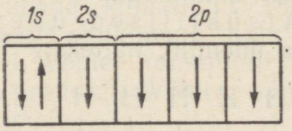


tiofeen

Süsiniku aatom on orgaanilistes ühendites neljavalentne. Ta esineb ergastatud oleku ühe *s*-elektroni üleminekuga *p*-alanivoosse.

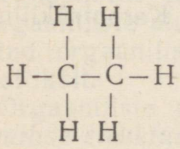


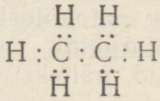
Süsiniku aatomi normaalne olek; valents on võrdne kahega.



Süsiniku aatomi ergastatud olek; valents on neli.

Iga side orgaanilise ühendi struktuurivalemis tähistab ühist elektronipaari. Näiteks etaani valem:





Side süsiniku aatomite vahel (C—C) on mittepolaarne, side vesiniku ja süsiniku aatomite vahel (C—H) on polaarne, kuid väga vähesel määral. Orgaanilistes ühendites esineb polaarseid sidemeid. Niisuguste ühendite molekulid omavad dipoolmomenti ja on polaarsed.

Paljud orgaanilised ühendid, näiteks küllastunud süsivesinikud, koosnevad mittepolaarsetest molekulidest ja nende dipoolmoment on võrdne nulliga. See mõjub orgaaniliste ühendite füüsikalistele omadustele: neile on iseloomulikud suhteliselt madalad keemis- ja sulamistemperatuurid.

Küsimused.

1. Millega on seotud nimetus «orgaaniline ühend»? Mida mõistetakse tänapäeval selle nimetuse all?
2. Milles seisneb Butlerovi loodud keemilise struktuuri teooria?
3. Missuguseks kolmeks rühmaks jagunevad orgaanilised ained?
4. Missuguseks kaheks alarühmaks jagunevad karbotsüklilised ühendid?
5. Milliseid ühendeid nimetatakse heterotsüklilisteks?
6. Kuidas seletada seda, et süsiniku aatom, omades kaks paaristumata elektroni, võib olla kahe- ja neljavalentne?

§ 136. Süsivesinikud. Alkaanid (parafiinid) ehk küllastunud süsivesinikud. *Süsivesinikud on orgaanilised ained, mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust.*

Alkaanideks (parafiinideks) ehk küllastunud süsivesinikeks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides esinevad ainult üksiksidemed.

Kõige lihtsamaks süsivesinikuks on metaan — CH_4. NSV Liidus on palju üle 90% metaani sisaldavate looduslike gaaside leiukohti. Metaan eraldub soode põhjast, kus ta moodustub taimsete jäänuste kõdunemisel, mistõttu teda nimetatakse mõnikord ka soogaasiks. Metaani leidub kaevandustes; sellega on seotud tema teine nimetus — kaevandusgaas. Metaani ja õhu segu on kaevandustes plahvatuste põhjuseks.

Metaan on värvuseta, vees halvasti lahustuv lõhnata gaas. Ta põlemisel eraldub palju soojust. Niihästi metaan kui ka teised gaasilised alkaanid põlevad õhus tahmata leegiga.

Metaani kasutatakse kütusena. Tema oksüdatsioonil katalüsaatorite manulusel saadakse metanooli ehk metüülalkoholi (puupiiritust) ja metanaali ehk formaldehüüdi.

Metaani molekulis on üks süsiniku aatom. Molekuli koostisse kuuluvate süsiniku aatomite arvu kasvu järjekorras järgnevad metaanile etaan C_2H_6, propaan C_3H_8, butaan C_4H_{10}, pentaan C_5H_{12}, heksaan C_6H_{14} jne.

Selle rea ühendite valemite võrdlemisel on kerge märgata, et kaks kõrvutist süsivesinikku erinevad teineteisest ühe ja sama rühmituse CH_2 võrra. Selliseid orgaaniliste ühendite ridu nimetatakse *homoloogilisteks* ridadeks, üksikuid rea liikmeid aga nendest lihtsaima (antud juhul — metaani) *homoloogideks*. Rühma CH_2, mille võrra naaberhomoloogide koostis on erinev, nimetatakse *koostise homoloogiliseks vaheks* ehk diferentsiks.

Metaanirea süsivesinike koostist võib väljendada üldvalemiga C_nH_{2n+2}, kus n on süsiniku aatomite arv.

Alkaani C_4H_{10} ($n=4$) valemile vastavad kaks süsivesinikku, mis hoolimata ühesugusest koostisest ja molekulmassist on erinevate omadustega. See seletub aatomite erineva paigutusega molekulis:

$$\underset{(1)}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \qquad \underset{(2)}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3}$$

Ühendid, mis on ühesuguse koostise ja molekulmassiga, kuid erineva aatomite paigutusega molekulis ja seega erinevate omadustega, nimetatakse isomeerideks, isomeeride esinemise nähtust aga — isomeeriaks.

Hargnemata ahelaga süsivesinikku butaani (1) nimetatakse ka *normaalbutaaniks* (*n*-butaaniks), hargnenud ahelaga süsivesinikku (2) nimetatakse aga 2-metüülpropaaniks ehk *isobutaaniks*.

Isomeeria on orgaaniliste ühendite mitmekesisuse üks põhjusi, kuna aatomite arvu suurenemisel molekulis järsult kasvab võimalike isomeeride arv. Näiteks süsivesiniku koostise C_5H_{12} korral on võimalikud 3 isomeeri, $C_{13}H_{32}$ korral — 802 ja $C_{20}H_{42}$ puhul üle 366 000 isomeeri.

Kui eemaldada süsivesiniku molekulist üks vesiniku aatom, tekib ühevalentne jääk; kui eemaldada kaks vesiniku aatomit, siis tekib kahevalentne jääk jne. Selliseid jääke nimetatakse *radikaalideks* (tähistatakse tähega R). Alkaanidest saadavaid ühevalentseid radikaale nimetatakse *alküülideks*.

Ühevalentse radikaali nimetus tuletatakse süsivesiniku nimetusest liite *-aan* asendamise teel liitega *-üül*. Näiteks:

süsivesinik	radikaal
metaan CH_4	metüül CH_3-
etaan C_2H_6	etüül C_2H_5-
propaan C_3H_8	propüül C_3H_7-
butaan C_4H_{10}	butüül C_4H_9-

Kahevalentset radikaali $H_2C=$ nimetatakse metüleeniks.

K ü l l a s t u n u d s ü s i v e s i n i k e o m a d u s e d. Metaani homoloogilise rea esimesed neli liiget on gaasilised ained. Alates pentaanist on hargnemata ahelaga süsivesinikud vedelikud. Kõrgemad homoloogid, alates $C_{16}H_{34}$ on tahked ained. Kõik süsivesinikud on vees praktiliselt lahustumatud. Süsiniku aatomite arvu suurenemisel molekulis tõuseb sulamis- ja keemistemperatuur ning kasvab süsivesinike tihedus (tabel 33).

Tabel 33

Süsivesinik	Sulamistemperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C	Tihedus g/cm³
Heptaan C_7H_{16}	−90,6	98,5	0,6838
Oktaan C_8H_{18}	−56,8	125,7	0,7028
Nonaan C_9H_{20}	−53,6	150,8	0,7179

Hargnemata ahelaga süsivesinikud keevad kõrgemal temperatuuril kui hargnenud ahelaga isomeerid. Näiteks pentaan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ keeb temperatuuril 36,1 °C, 2-metüülbutaani ehk isopentaani $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ keemistemperatuur on 27,9 °C.

Küllastunud süsivesinikud on tavalisel temperatuuril keemiliselt inertsed ja seetõttu nimetati neid varem *parafiinideks* (vähe aktiivne). Nad on väga vastupidavad hapete, leeliste ja oksüdeerijate suhtes. Alkaanid ei ole võimelised ühinemisreaktsioonideks, sest nende molekulides on süsiniku aatomitel kõik valentsid täiesti küllastunud. Nad võivad anda ainult *asendusreaktsioone*, mille puhul vesiniku aatomid asenduvad teiste aatomite või aatomite rühmitustega. Küllastunud süsivesinikele on iseloomulik reageerimine halogeenidega, mis kulgeb valguse käes toatemperatuuril. Seejuures asenduvad vesiniku aatomid järk-järgult halogeeni aatomitega, näiteks:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{kloro-metaan}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{diklorometaan (metüleenkloriid)}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{triklorometaan (kloroform)}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{tetraklorometaan (süsiniktetrakloriid)}}{CCl_4} + HCl$$

Küllastunud süsivesinikud reageerivad kõrgendatud rõhu all lahjendatud lämmastikhappega. Selle tulemusena tekivad nitroalkaanid, näiteks:

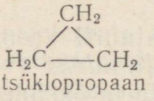
$$\underset{\text{heksaan}}{C_6H_{14}} + HNO_3 = \underset{\text{nitroheksaan}}{C_6H_{13}NO_2} + H_2O$$

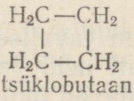
Küllastunud süsivesinike peamiseks allikaks on nafta. Ta etendab ainulaadset osa toorainena mitmesuguste orgaaniliste ühendite sünteesis. Naftat kasutatakse mootorikütuse saamiseks.

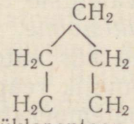
Küsimused.

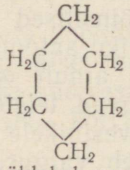
1. Mida nimetatakse homoloogiliseks reaks? Mis on homoloogiline vahe (diferents)?
2. Milliseid aineid nimetatakse isomeerideks?
3. Missuguseid süsivesinikke nimetatakse alkaanideks?
4. Milline on metaani homoloogilise rea üldvalem?

§ 137. Tsükloalkaanid. Küllastunud süsivesinikke, mille molekulid koosnevad tsüklit moodustavatest rühmadest, nimetatakse tsükloalkaanideks. Tsükloalkaanide koostist väljendab üldvalem C_nH_{2n}. Lihtsamad tsükloalkaanid on:


tsüklopropaan


tsüklobutaan


tsüklopentaan


tsükloheksaan

Enamik uuritud looduslikke tsükloalkaane on viie- ja kuueliikmeliste tsüklitega. V. V. Markovnikov eraldas need tsükloalkaanid naftast ja nimetas nafteenideks.

§ 138. Alkeenid ehk olefiinid. *Süsivesinikke, mille molekulides esineb üks kaksikside, nimetatakse eteeni rea süsivesinikeks, alkeenideks ehk olefiinideks.* Nende koostist väljendab üldvalem C_nH_{2n}. Alkeenid moodustavad eteeni homoloogilise rea.

C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	jne.
eteen	propeen	buteen	penteen	

Lihtsaimat alkeeni — eteeni (etüleeni) — saadakse nafta töötlemisgaasidest. Laboratooriumis saadakse eteeni etanooli (etüülalkoholi) kuumutamisel kontsentreeritud väävelhappega või alumiiniumoksiidiga (katalüsaator):

$$\underset{\text{etanool}}{C_2H_5OH} \rightarrow \underset{\text{eteen}}{C_2H_4} + H_2O$$

Eteen on nõrga lõhnaga värvuseta gaas, mis lahustub halvasti vees. Teda kasutatakse polüetüleeni, etanooli ja teiste keemiliste produktide saamisel.

Alkeenide omadused. Esimesed kolm esindajat on tavalistes tingimustes gaasid. Homoloogid alates penteenist C_5H_{10} on vedelikud. Alates $C_{19}H_{38}$ on nad tahked ained.

Erinevalt alkaanidest on alkeenid reaktsioonivõimelised ained. Neile on kõige iseloomulikumaks ühinemis- ja polümerisatsioonireaktsioonid.

Ühinemisreaktsioonid. Näidetena võivad olla järgmised reaktsioonid:

$$\underset{\text{eteen}}{CH_2=CH_2}+H_2 \rightarrow \underset{\text{etaan}}{CH_3-CH_3}$$

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \rightarrow \underset{\text{dikloroetaan}}{CH_2Cl-CH_2Cl}$$

$$CH_2=CH_2+HCl \rightarrow \underset{\text{kloroetaan}}{CH_3-CH_2Cl}$$

$$CH_2=CH_2+H_2O \rightarrow \underset{\text{etanool}}{CH_3-CH_2OH}$$

Polümerisatsioonireaktsioonid. Polümerisatsioonireaktsiooniks nimetatakse reaktsiooni, mille tulemusena küllastumata ühendi üks molekul ühineb teisega, kolmandaga jne., moodustades sama koostisega, kuid suurema molekulmassiga aine.[1]

Suure molekulmassiga polümerisatsiooniprodukti nimetatakse polümeeriks, madalmolekulaarset ainet aga, mida kasutatakse polümeeri sünteesiks, monomeeriks.

Küsimused.

1. Millise üldvalemiga väljendub alkeenide koostis?
2. Missugused keemilised omadused on kõige iseloomulikumad alkeenidele?
3. Mis on polümerisatsioon?

§ 139. Polümerisatsioonireaktsiooni mehhanismist. Vinüülpolümeerid. Eksisteerib mitu polümerisatsiooni tüüpi. Vaatleme *injitseeritud* ehk *radikaalpolümerisatsiooni.*

Radikaalpolümerisatsioon kulgeb ahelmehhanismi järgi — ainete osavõtul, mida nimetatakse ahelprotsessi *initsiaatoriteks* (esilekutsujateks). Initsiaatoritena kasutatakse sageli peroksoühendeid, mis moodustavad lagunedes *vabu radikaale* — vaba valentsiga või paaristumata elektroniga osakesi. Vabade radikaalide teket etanüülperoksiidist võib väljendada skeemi abil:

$$CH_3-COO\vdots OOC-CH_3 \rightarrow 2CH_3COO\cdot$$

[1] Lühemalt — polümerisatsiooniks nimetame küllastumata ühendi molekulide liitumisreaktsiooni kordse molekulmassiga ühendiks. *Tõlk.*

Või üldkujul:

$$R\vdots RR \rightarrow 2\cdot$$

Punkt tähendab vaba valentsi või paaristumata elektroni.

Eristatakse polümerisatsiooni ahelprotsessi kolme staadiumi.

A. Ahelate teke. Initsiaatori lagunemisel moodustunud vaba radikaal reageerib küllastumata monomeeri molekuliga — kaksikside katkeb ja tekib suurema molekulmassiga radikaal:

$$R^{\cdot} + CH_2=CHX \rightarrow R-CH_2-\dot{C}HX$$

(X — vesiniku aatom või mõni teine aatom või aatomite rühm).

B. Ahelate kasv. Staadiumis *A* moodustunud radikaal liitub monomeeri teise, kolmanda jne. molekuliga, mille tulemusena tekib makroradikaal:

$$R-CH_2-\dot{C}HX + nCH_2=CHX \rightarrow R-[-CH_2-CHX-]_n-CH_2-\dot{C}HX$$

Vabade radikaalide kõrge aktiivsuse tõttu on makroradikaalide moodustumise kiirus väga suur.

C. Ahelate katkemine. Teatud staadiumis ahela kasv katkeb ja tekib edasiseks polümerisatsiooniks võimetu makromolekul. Ahel katkeb kahe makroradikaali või initsiaatori radikaali ja makroradikaali kokkupõrke tagajärjena.

Üldkujul võib polümerisatsiooniprotsessi väljendada skeemi abil:

$$\underset{\text{monomeer}}{nCH_2=CHX} \rightarrow \underset{\text{polümeer}}{[-CH_2-CHX-]_n}$$

Polümeeriahelas korduvat struktuuriühikut, nagu $-CH_2-CHX-$, nimetatakse *monomeeri lüliks.* Monomeeri lülide arvu ahelas nimetatakse *polümerisatsiooniastmeks.* Ülaltoodud üldskeemis on ta *n.*

Ühe kaksiksidemega süsivesiniku polümerisatsiooni nimetatakse *vinüülpolümerisatsiooniks* (vinüül on küllastumata radikaal $CH_2=CH-$, mis kujutab eteeni jääki). Sellise polümerisatsiooni tulemusena saadud polümeere nimetatakse *vinüülpolümeerideks.*

Vinüülpolümeeride näited. Polüetüleen ehk polüeteen. Lihtsaim vinüülpolümeer on polüetüleen. Teda saadakse eteeni polümerisatsiooni tulemusena temperatuuril 200 °C ja rõhul 1200—2000 atm ($1{,}2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$ kN/m^2). Initsiaatoriks on hapnik. Saksa keemik Ziegler töötas välja polüetüleeni saamise meetodi tavalisel rõhul katalüsaatori manulusel.

Eteeni polümerisatsiooni võib väljendada järgmise skeemi abil:

$$n CH_2=CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

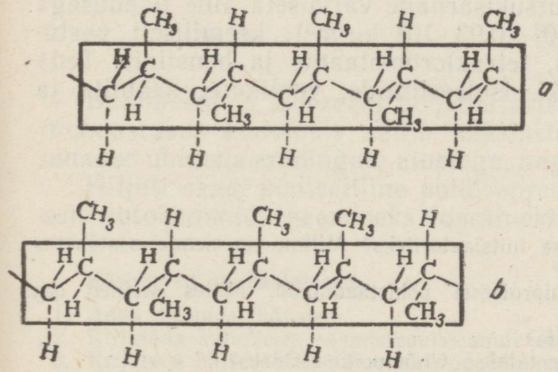
Polüetüleen on elastne, valge, õhukeste kiledena peaaegu läbipaistev aine. Tema tihedus on 0,92—0,95 g/cm³ ($0{,}92 \cdot 10^3$—$0{,}95 \cdot 10^3$ kg/m³). Ta allub hästi mehhaanilisele töötlemisele, on vastupidav agressiivsete keskkondade suhtes ja väga heade elektriisolatsiooniliste omadustega. Polüetüleeni kasutatakse torude valmistamisel, masinaehituses isolatsioonimaterjalina, elektri- ja raadiotööstuses. Suurtes kogustes tarvitatakse polüetüleeni kilede valmistamiseks. See on läbipaistev ja vastupidav materjal.

Polüpropüleen ehk polüpropeen. Polüpropüleeni tootmisel on lähteaineks gaas propeen $CH_2=CH-CH_3$ (eteeni homoloogilise rea teine liige). Propeeni saadakse peamiselt naftatöötlemisgaasidest. Propeeni polümerisatsiooni võib kujutada skeemi abil:

$$n CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Erilise katalüsaatori (trietüülalumiinium ja titaan(III)kloriid) kaasabil saadakse polüpropüleen, mille makromolekulis on üksikud aatomiterühmitused paigutunud rangelt seaduspäraselt. Niisugust polümeeri nimetatakse stereoregulaarseks. Joonisel 103 on näha, et polüpropüleen võib olla stereoregulaarne — ruumiliselt korrapärane (*a*) ja ruumiliselt ebakorrapärane (*b*).

Stereoregulaarses polümeeris asetsevad nii peaahelad kui ka kõrvalrühmitused lähestikku tänu kõrvalrühmituste regulaarsele, korrapärasele paigutusele. Tulemuseks on tugevad molekulidevahelised tõmbejõud. Sellega seletub stereoregulaarse polümeeri kõrgem



Joon. 103. Polüpropüleeni makromolekul: *a* — stereoregulaarne polümeer, *b* — mitteregulaarne polümeer.

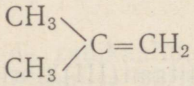
sulamistemperatuur ja tunduvalt suurem mehhaaniline vastupidavus võrreldes mitteregulaarse polümeeriga. Viimasel ajal on sünteesitud stereoregulaarsed polümeerid mitte ainult propeenist, vaid ka teistest monomeeridest.

Polüpropüleen on valge pulber, mis pehmeneb temperatuuril 165 °C. Polüpropüleenist valmistatud kile on täiesti läbipaistev ja erineb teistest väga väikese gaasi- ja auruläbilaskvuse poolest.

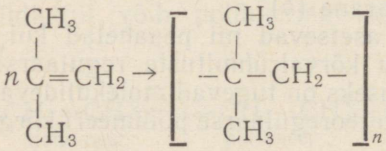
Võrreldes teiste polümeersete materjalidega on polüpropüleen suure tugevusega ja väikese tihedusega [0,9 g/cm^3 (0,9 · 10^3 kg/m^3)].

Polüpropüleeni kasutatakse torude, keemia aparatuuri ja mitmesuguste tarbeesemete valmistamiseks. Teda võib kasutada ka raadio- ja elektrotehniliste detailide tootmisel, kaablite isoleerimisel. Polüpropüleenist valmistatud kiudaine ületab tugevuse poolest kaprooni ja nailonit.

Polüisobutüleen ehk polüisobuteen. Buteen C_4H_8 esineb kolme struktuurilise isomeerina. Polüisobutüleeni tootmisel on lähteaineks üks buteeni isomeeridest — 2-metüülpropeen ehk isobuteen:



Polümerisatsioonil tekib isobuteenist (madalal temperatuuril, katalüsaatori manulusel) polüisobutüleen:



Polüisobutüleen on kautšukisarnane värvuseta aine tihedusega 0,91—0,93 g/cm^3 (0,91 · 10^3—0,93 · 10^3 kg/m^3), keemiliselt vastupidav, lahustub benseenis, tetraklorometaanis ja bensiinis. Teda kasutatakse butüülkautšuki, isoleerlintide, voolikute, kaablite ja liimide tootmisel.

Küsimused.

1. Milliseid aineid nimetatakse initsiaatoriteks? Milline on nende osatähtsus polümerisatsiooniprotsessis?
2. Nimetage polümerisatsiooniprotsessi põhistaadiumid. Milles seisneb iga staadiumi olemus?
3. Mis on polümerisatsiooniaste?
4. Missuguseid polümeere nimetatakse vinüülpolümeerideks?
5. Anda propeeni polümerisatsiooni skeem.

§ 140. Dieenid (diolefiinid). Kautšuk. *Dieenideks nimetatakse küllastumata süsivesinikke, mis sisaldavad molekulis kahte kaksiksidet.* Nende süsivesinike koostist väljendab üldvalem C_nH_{2n-2}.

Tööstuses on suure tähtsusega butadieen ehk divinüül $CH_2=CH-CH=CH_2$. See on gaas, mis veeldub temperatuuril −4,5 °C. Teda saadakse S. V. Lebedevi (1874—1934) poolt väljatöötatud meetodil etanoolist (etüülalkoholist). Meetod seisneb selles, et etanooliaurud juhitakse üle katalüsaatori (Al_2O_3 ja ZnO) temperatuuril 400—500 °C. Reaktsiooni skeem:

$$2CH_3-CH_2-OH \rightarrow \underset{\text{butadieen (divinüül)}}{CH_2=CH-CH=CH_2}+H_2+2H_2O$$

Tänapäeval saadakse butadieeni nii alkoholist kui ka naftatöötlemisgaasidest nendes sisalduva butaani ja buteeni segu katalüütilisel dehüdrogeenimisel:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2$$

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+H_2$$

Butadieen polümeriseerub kergesti. Sellel põhineb tema kasutamine sünteetilise kautšuki tootmisel. Sünteetilise kautšuki saamise skeem:

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$$

Looduslikku kautšukit saadakse mõnede taimede piimmahlast (lateksist). See on polüisopreen $(C_5H_8)_n$, s. t. küllastumata süsivesiniku isopreeni C_5H_8 polümeer. Isopreen on vedelik, mis keeb temperatuuril 34 °C. Polüisopreeni moodustumist isopreenist võib kujutada skeemiga

$$n\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2=C-CH=CH_2}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right]_n$$

Butadieeni ja isopreeni polümerisatsiooni skeemid näitavad, et moodustuvas kautšukis säilib kaksikside. Seetõttu on kautšukil omadus ühineda mõningate ainetega, nagu halogeenide ja väävliga.

Hiljuti saadi sünteetiline polüisopreen, mis kujuneb juba peatselt autokummide peamiseks tooraineks.

Küsimused ja harjutused.

1. Anda dieenide üldvalem.
2. Kirjutada butadieeni saamisreaktsioonide skeemid.
3. Kirjutada butadieeni polümerisatsiooniskeem.
4. Missuguse süsivesiniku polümeeriks on looduslik kautšuk?

§ 141. Alküünid. *Alküünide* molekulides esineb kolmikside. Nende üldvalem on C_nH_{2n-2}. Tähtsaimaks alküüniks on etüün (atsetüleen) CH≡CH. Teda saadakse vee toimel kaltsiumkarbiidisse:

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

Kaasajal toodetakse etüüni metaani elektrilisel ja termilis-oksüdeerival krakkimisel. Esimene meetod põhineb metaani juhtimisel läbi kaarleegi. Selle tulemusena muundub metaan etüüniks ja vesinikuks:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

Teine meetod põhineb metaani lagundamisel soojuse arvel, mis eraldub tema põlemisel hapnikuvaeguses:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

Etüüni põlemisel hapnikuvoolus tekib väga kõrge temperatuur. Sellel omadusel põhineb etüüni kasutamine rööpmete, terasplaatide jms. keevitamisel ning lõikamisel. Etüüni põlemisreaktsiooni võrrand:

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$

Nagu alkeenidelegi on etüünile iseloomulikud ühinemisreaktsioonid. Näiteks etüüni juhtimisel broomivette valastub lahus kiiresti broomi ühinemise tõttu etüüniga. Seejuures etüüni kolmikside katkeb, muutudes kaksik- või broomi küllaldase hulga manulusel üksiksidemeks:

$$H-C\equiv C-H + Br_2 \rightarrow \underset{\text{dibromoeteen}}{CHBr=CHBr}$$

$$H-C\equiv C-H + 2Br_2 \rightarrow \underset{\text{tetrabromoetaan}}{CHBr_2-CHBr_2}$$

Suure tähtsusega on vee ühinemisreaktsioon alküünidega. Reaktsioon kulgeb katalüsaatorite manulusel (Kutšerovi reaktsioon). Näiteks etüünist saadakse etanaal (katalüsaatoriks on elavhõbe(II)soolad väävelhappelises keskkonnas):

$$CH\equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$$

Etüün ühineb vesiniktsüaniidiga, moodustades propeennitriili:

$$CH\equiv CH + HCN \rightarrow CH_2=CH-CN$$

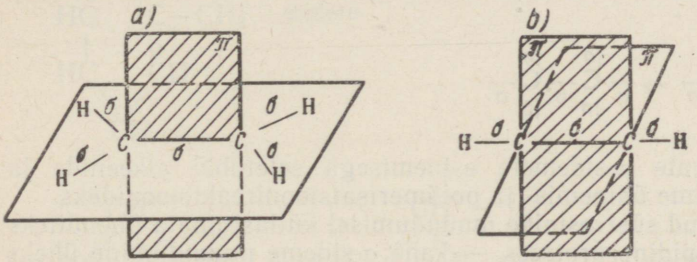
Propeennitriili polümerisatsiooni tulemusena saadakse polüpropeennitriil (polüakrüülnitriil):

$$n CH_2=CH-CN \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}- \right]_n$$

Polüpropeennitriilist saadakse kiudainet nitrooni, mis sarnaneb villaga ja on hästi tugev.

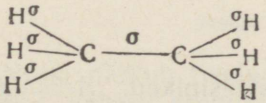
Etüüni kasutatakse toorainena paljude keemiasaaduste tootmisel.

Kujutlused σ- ja π-sidemetest. Eespool selgus (§ 138—141), et süsiniku aatomid on võimelised moodustama peale üksiksidemete ka kaksik- ja kolmiksidemeid. Kaasaegsetele kujutlustele vastavalt eksisteerib kaks sideme vormi, millest üks — kovalentne lihtside — on saanud σ(sigma)-sideme, teine aga π(pii)-sideme nimetuse.

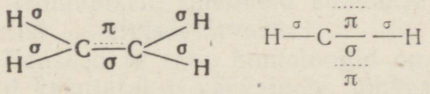


Joon. 104. π- ja σ-sidemete paigutuse skeem: *a* — eteeni, *b* — etüüni molekulis.

Etaani molekulis on seitse σ-sidet:



Eteeni ja etüüni molekulides on süsiniku ja vesiniku aatomite vahel σ-sidemed. Kaksikside süsiniku aatomite vahel teostub ühe σ- ja ühe π-sideme kaudu, kolmikside aga ühe σ- ja kahe π-sideme kaudu:

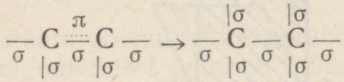


Kõik σ-sidemed on eteeni molekulis ühes tasandis, π-side aga risti selle tasandiga (joon. 104, *a*). Etüüni molekulis asuvad σ-sidemed ühel sirgel, π-sidemed aga kahes teineteisega risti olevas tasandis (joon. 104, *b*). σ-sideme energia on suurem π-sideme omast. Näiteks

σ-sideme C—C energia on 63 kcal/mool (264 kJ/mool), eteeni kaksiksideme kogu energia on aga 101 kcal/mool (423,2 kJ/mool). Järelikult on π-sideme energia 101—63=38 kcal/mool (159,2 kJ/mool). Sideme C≡C energia on 128 kcal/mool (536,3 kJ/mool). Järelikult kolmiksideme koostisse kuuluvale igale π-sidemele langeb keskmiselt

$$\frac{128-63}{2} = 32{,}5 \text{ kcal/mool } (136{,}2 \text{ kJ/mool})$$

Toodud andmed näitavad, et π-side on vähem püsiv, kui σ-side. Seega katkeb ta reaktsiooni käigus kergemini, moodustades paaristumata elektronidega (vabade valentsidega) radikaale. Ühinemisreaktsiooni puhul moodustuvad iga π-sideme asemel kaks uut σ-sidet.



Vähepüsivate π-sidemete esinemisega seletubki alkeenide ja alküünide võime ühinemis- ja polümerisatsioonireaktsioonideks.

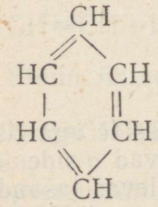
Küllastunud süsivesinike muundumisel küllastumata ühenditeks toimub vastupidine protsess — kahe σ-sideme muundumine üheks π-sidemeks.

Küsimused ja harjutused.

1. Millise üldvalemiga on alküünid?
2. Tuua etüüni saamisreaktsioonide skeemid.
3. Kirjutada propeennitriili polümerisatsiooni skeem.

§ 142. Areenid ehk aromaatsed süsivesinikud. *Areenideks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides esineb kuuest süsiniku aatomist koosnev rühmitus — nn. benseenirõngas ehk benseenituum.*

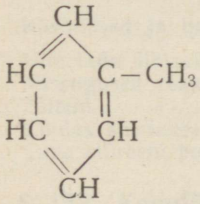
Lihtsaim areen on benseen:



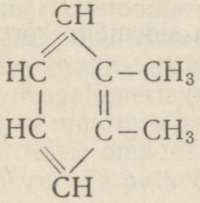
Sageli kasutatakse benseeni lihtsustatud struktuurivalemit:

Benseen on omapärase lõhnaga, kergesti lenduv, värvuseta vedelik, mis praktiliselt ei lahustu vees, põleb tahmava leegiga. Benseeniaur moodustab õhuga plahvatava segu. Benseenirea süsivesinike koostist väljendab üldvalem C_nH_{2n-6}.

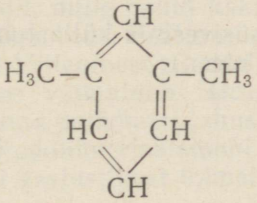
Benseeni homoloogide hulka kuuluvad tolueen $C_6H_5CH_3$, ksüleenid $C_6H_4(CH_3)_2$ jt.



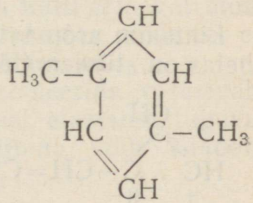
tolueen



ortoksüleen



metaksüleen



paraksüleen

Nagu nähtub toodud valemitest, esineb benseeni derivaatidel (alates kahest asendajast) benseenituumaga seotud rühmituste asendi isomeeria. Dimetüülbenseen ehk ksüleen eksisteerib kolme isomeerse teisendina: orto-, meta- ja paraksüleen.

Aromaatsete süsivesinike hulka kuuluvad peale benseeni ja tema homoloogide ka keerulisema ehitusega süsivesinikud, nagu naftaleen $C_{10}H_8$, antratseen $C_{14}H_{10}$ jt.

Aromaatseid ühendeid saadakse naftast ja kivisöe utmisproduktist — kivisöetõrvast.

Benseen ja selle homoloogid on suure tööstusliku tähtsusega. Neid kasutatakse värvainete, lõhkeainete, ravimite jne. tootmisel.

Benseenituum on aromaatsetes ühendites püsiv. Hoolimata kolme kaksiksideme esinemisest tsüklis pole aromaatsetele ühenditele iseloomulikud ühinemisreaktsioonid. Nad käituvad peamiselt nagu küllastunud ühendid, s. t. ilmutavad kalduvust asendusreakt-

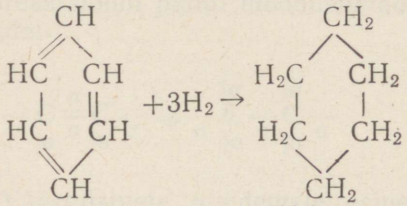
sioonideks. Näiteks reageerib benseen katalüsaatori osavõtul broomiga, mille tulemusena vesinik asendub broomiga:

$$\underset{\text{benseen}}{C_6H_6} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{bromobenseen}}{C_6H_5Br} + HBr$$

Kontsentreeritud lämmastikhappe toimel benseenisse saab vesiniku aatomi asendada nitrorühmaga NO_2:

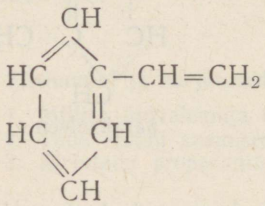
$$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow \underset{\text{nitrobenseen}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

Kuid teatud tingimustes ilmneb benseenil küllastumata süsivesiniku iseloom. Nii liidab benseen kõrgendatud temperatuuril katalüsaatori mõjul vesiniku:



tsükloheksaan

Lihtsaim aromaatne süsivesinik küllastumata sidemega kõrvalahelas on stüreen (fenüületeen):



Tööstuses saadakse stüreeni benseenist ja eteenist. Katalüsaatori manulusel sünteesitakse nendest ainetest fenüületaan:

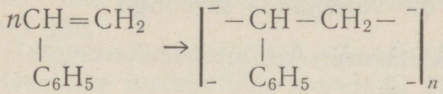
$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-CH_3$$

Fenüületaan muundub stüreeniks, eraldades katalüsaatori osavõtul vesiniku:

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH=CH_2+H_2$$

S t ü r e e n on värvuseta vedelik, mille keemispunkt on 145° C; ta lahustub eetris, etanoolis ja teistes orgaanilistes lahustites. Tänu kaksiksideme esinemisele kahe süsiniku aatomi vahel molekulis on stüreenil kalduvus polümerisatsiooniks. Polümerisatsioon toimub spontaanselt ja kuumutamisel väga kiiresti.

Polüstürool ehk polüstüreen. Stüreeni polümerisatsiooni võib väljendada skeemiga



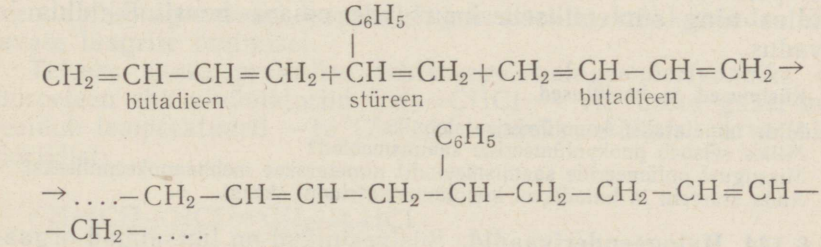
Polüstürool on värvuseta aine, mille tihedus on 1,05 g/cm^3 (1,05 · 10^3 kg/m^3). Ta võib mitmeti värvuda, on heade dielektriliste omadustega ning vastupidav tugevatele hapetele ja leelistele. Puuduseks on madal pehmenemistemperatuur — alla 100 °C. Polüstürooli kasutatakse laialdaselt elektro- ja raadiotehnikas isolatsioonimaterjalina.

Küsimused ja harjutused.

1. Nimetada lihtsaim aromaatse rea süsivesinik ja anda tema valem.
2. Missugused reaktsioonid on iseloomulikud aromaatsetele ühenditele? Tuua näiteid.
3. Kuidas saadakse tööstuses stüreeni? Tuua reaktsioonide skeemid.
4. Tuua stüreeni polümerisatsiooni skeem.

§ 143. Kopolümerisatsioon. Mitmekesiste omadustega kõrgmolekulaarsete ühendite uute tüüpide loomiseks kasutatakse kopolümerisatsioonimeetodit, mille puhul kaks või mitu erinevat monomeeri polümeriseeritakse koos. Sealjuures moodustuv polümeer erineb omadustelt igast lähteainest saadud polümeerist.

Kopolümerisatsioon võimaldab lähtemonomeeride massivahekorra muutmisega muuta polümeeri lahustuvust, elastsust, tugevust ja teisi omadusi. Kopolümerisatsiooni näitena võib vaadelda stüreeni ja butadieeni vastastikust toimet:

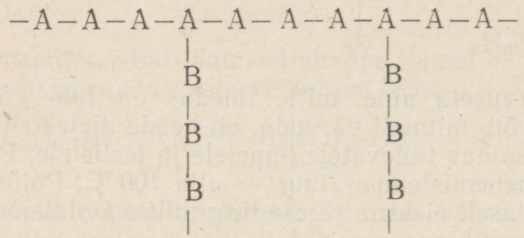


Tekkiv polümeer on *butadieenstüreenkautšuk*, mida kasutatakse kummitoodete ja autokummide tootmisel.

Ettenähtud omadustega uute polümeeride sünteesi seisukohalt on suure tähtsusega *pookpolümeeride* saamine. Meetodi olemus seisneb selles, et polümeeri ahela külge liidetakse teistsuguse keemilise iseloomuga ahel. Teiste sõnadega, antud monomeeri polümeriseeritakse koos polümeeriga, mis on saadud teisest monomeerist.

Näiteks kui polümeriseerida stüreeni kautšukilateksis, siis moodustub pookpolümeer, millel on suurem kõvadus ja polüstüroolist tunduvalt väiksem haprus.

Pookpolümeeride ehitust võib väljendada skeemiga



A tähistab siin monomeerilülisid, milledest on üles ehitatud põhipolümeer, ja B — külgepoogitud ahela monomeerilülisid.

Suuri võimalusi polümeersete materjalide saamiseks pakub *plokkpolümerisatsioon*, mis seisneb järgmises. Ühest monomeerist saadud ahelaga liidetakse jätkuna, aga mitte haruna, teisest monomeerist «plokk».

Plokkpolümeere võib saada mehhaanokeemilisel teel. Selleks allutatakse erinevate omadustega polümeerid erilistes aparaatides intensiivsele mehhaanilisele mõjule. Polümeersed ahelad katkevad ja tekivad mitut tüüpi reaktsioonivõimelised radikaalid. Need radikaalid ühinevad, andes plokkpolümeere.

Kahest polümeerist, millest üks koosneb lülidest A ja teine lülidest B, moodustunud plokkpolümeeri skeem on järgmine:

–A–A–A–B–B–B–B–A–A–A–

Nii saab valmistada looduslikust ja sünteetilisest kautšukist uusi polümeere, millel on naturaalse kautšuki tugevus ja külmakindlus ning sünteetilisele kautšukile omane bensiinikindlus ja kõvadus.

Küsimused ja harjutused.

1. Mida nimetatakse kopolümerisatsiooniks?
2. Milles seisneb pookpolümeeride saamismeetod?
3. Missugust polümeeride saamismeetodit nimetatakse mehhaanokeemiliseks?
4. Anda stüreeni ja butadieeni kopolümerisatsiooni skeem.

§ 144. Halogeenderivaadid. Süsivesinikud on lihtsaimad orgaanilised ühendid. Orgaaniliste ühendite teisi klasse vaadeldakse süsivesinike derivaatidena, mis on moodustunud ühe või mitme vesiniku aatomi asendamisel süsivesinike molekulides teiste aatomite või aatomite rühmitustega (radikaalidega).

Aatomite rühmitusi, mis tingivad antud klassi iseloomulikud keemilised omadused, nimetatakse funktsionaalseteks rühmadeks.

Näiteks hüdroksüülrühm -OH on alkoholide funktsionaalne rühm (CH_3OH — metanool, C_2H_5OH — etanool), karboksüülrühm -COOH on orgaaniliste hapete funktsionaalne rühm (CH_3COOH — etaan- ehk äädikhape, C_2H_5COOH — propaan- ehk propioonhape) jne.

Halogeenderivaatideks nimetatakse aineid, mis tekivad, kui süsivesinike molekulides asendada üks või mitu vesiniku aatomit halogeeni aatomitega.

Nende hulka kuuluvad CH_3Cl — klorometaan, CH_2Cl_2 — diklorometaan (ehk metüleenkloriid), C_6H_5Br — bromobenseen jt. Halogeenderivaadid ei lahustu vees, kuid lahustuvad hästi paljudes orgaanilistes lahustites (alkoholis, eetris jm.). Nad on mittepõlevad või raskesti süttivad ja termiliselt püsivamad kui süsivesinikud. Halogeenderivaatidel on suur kalduvus reaktsioonideks, milles halogeenide aatomid asenduvad teiste aatomite või radikaalidega. Sellel põhineb nende kasutamine paljude derivaatide saamiseks.

Tööstuses kasutatakse peamiselt kloro- ja fluoroderivaate. Väärtuslikuks aineks on värvuseta gaas tetrafluoroeteen (keemispunkt −76,3 °C). Tema polümerisatsiooni

$$n CF_2=CF_2 \rightarrow [-CF_2-CF_2-]_n$$

saadust nimetatakse *polütetrafluoroeteeniks*, *teflooniks* ehk *fluoroplastiks*-4. Tefloni tihedus on 2,2—2,3 g/cm³ ($2{,}2 \cdot 10^3$—$2{,}3 \cdot 10^3$ kg/m³). See polümeer on praktiliselt jäävate füüsikalis-keemiliste omadustega temperatuurivahemikus −100 °C kuni +300 °C. Suitsev lämmastikhape, kontsentreeritud väävelhape, kuningvesi, sulatatud leelised ja halogeenid ei avalda temale mõju. Järelikult ületab teflon keemiliselt vastupidavuselt kulla ja plaatina. Tefloni kasutatakse mõnede kõrgsagedusaparatuuri detailide valmistamiseks, keemiaalase aparatuuri loomisel, agressiivsetes keskkondades töötavate laagrite tootmisel.

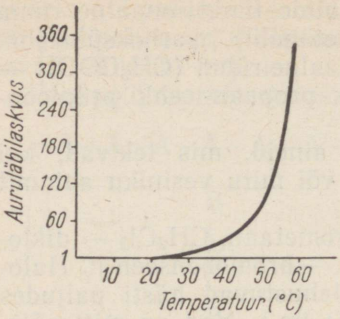
Teiseks suure praktilise tähtsusega halogeenderivaadiks on kloroeteen ehk vinüülkloriid $CH_2=CHCl$ — värvuseta gaas, mis veeldub temperatuuril −13 °C. Teda saadakse etüünist ja vesinikkloriidist:

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$$

Vinüülkloriid polümeriseerub kergesti:

$$n CH_2=CHCl \rightarrow [-CH_2-CHCl-]_n$$

Tulemusena moodustub polümeer — polüvinüülkloriid. See on mittepõlev, kergesti värvuv, vastupidav leeliste, lahjendatud hapete, bensiini, alkoholi jms. toime suhtes. Polüvinüülkloriid on väikese



Joon. 105. Temperatuuri mõju polüvinüülkloriidkile auruläbilaskvusele.

vee- ja auruläbilaskvusega. Temperatuuri tõusuga auruläbilaskvus suureneb tugevasti (joon. 105).

Polüvinüülkloriidi kasutatakse plastmasside *vinüülplasti* ja *plastikaadi* valmistamiseks. Vinüülplast on kalk, kõva plastmass, mehaaniliselt tugev, keemiliselt vastupidav. Seda kasutatakse torude, isolatsioonimaterjalide, korrosioonivastaste katete, hapete ja aluste säilitamisanumate tootmiseks. Plastikaat on painduv ja elastne. Plastikaadist valmistatakse tehisnahka, linoleumi ja õhukest kilet. Teda kasutatakse elektrijuhtmete ja kaablite isolatsiooniks.

Suure tähtsusega on halogeenderivaat kloropreen. Seda saadakse etüüni juhtimisel läbi soolhappe lahuse, mis sisaldab vase soola. Seejuures muundub etüün vinüületüüniks $CH_2=CH-C\equiv CH$, mis ühineb vesinikkloriidiga, moodustades kloropreeni $CH_2=CH-CCl=CH_2$:

$$CH\equiv CH+CH\equiv CH \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$$

$$CH_2=CH-C\equiv CH+HCl \rightarrow CH_2=CH-CCl=CH_2$$

Kloropreen on värvuseta vedelik keemispunktiga 54,9 °C, lahustuv orgaanilistes lahustites ja kergesti polümeriseeruv. Kloropreeni kasutatakse sünteetilise kloropreenkautšuki saamisel:

$$nCH_2=CH-CCl=CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH=CCl-CH_2-]_n$$

Suure kloorisisalduse tõttu on kloropreenkautšuk praktiliselt mittepõlev. Ta erineb teistest kautšukiliikidest oma kleepuvuse poolest, on kõrge vastupidavusega keemiliste reagentide suhtes ning suure gaasikindlusega. Kloropreenkautšukit kasutatakse kaablite ja juhtmete isolatsiooniks, kummist masinaosade ja aparaatide osade tootmisel.

Halogeenderivaatide molekulid võivad sisaldada samaaegselt kloori ja fluori, näiteks *freoonid*. Nende hulka kuulub värvuseta gaas diklorodifluorometaan CCl_2F_2, mille keemistemperatuur on −30 °C. Vedela CCl_2F_2 aurustumisel neeldub palju soojust. Sellel põhineb tema kasutamine tööagendina külmutusseadmetes.

Küsimused ja harjutused.

1. Missugusteks reaktsioonideks on halogeenderivaadid eelistatult võimelised?
2. Väljendada skeemi abil a) tetrafluoroeteeni, b) vinüülkloriidi polümerisatsiooni.
3. Koostada kloropreeni saamisreaktsioonide skeemid. Väljendada skeemi abil tema polümerisatsiooni.
4 Missuguseid halogeenderivaate nimetatakse freoonideks? Kirjutada nende esindaja valem.

§ 145. Alkoholid ja fenoolid. Eetrid. *Alkoholid on süsivesinike derivaadid, mille molekulides on vesiniku aatomid asendunud hüdroksüülrühmadega.*

Alkoholide nimetused tuletatakse süsivesiniku nimetusest liite *-ool* liitmise teel, näiteks CH_3OH — metanool, C_2H_5OH — etanool jne. (varem koostati nimetused radikaalide nimetuse alusel — metüül- või vastavalt etüülalkohol).

Alkoholide iseloomulikud omadused ilmnevad järgmistes reaktsioonides.

1. Dehüdratatsioon:

$$\underset{\text{etanool}}{CH_3-CH_2-OH} \rightarrow \underset{\text{eteen}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

2. Oksüdatsioon:

$$\underset{\text{metanool}}{2CH_3OH} + O_2 \rightarrow \underset{\text{metanaal}}{2HCHO} + 2H_2O$$

3. Hüdroksüülrühma vesiniku aatomi asendamine metalli aatomiga:

$$2CH_3-CH_2-OH + 2Na \rightarrow \underset{\text{etoksünaatrium}}{2CH_3-CH_2-ONa} + H_2\uparrow$$

Lihtsaim alkoholide klassi esindaja on metanool CH_3OH. Varem saadi teda puidu utmisel. Seetõttu nimetati teda puupiirituseks. Tänapäeval sünteesitakse metanooli põhiliselt süsinikoksiidist ja vesinikust katalüsaatori manulusel tugeval kuumutamisel ja kõrgel rõhul:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Metanool on värvuseta vedelik, mis keeb temperatuuril 65 °C. Veega seguneb ta igasuguses vahekorras; põleb kahvatusinise leegiga, on väga mürgine. Metanooli kasutatakse metanaali saamisel, lahustina, värvainete tööstuses jne. Teda kasutatakse ka kütusena.

Etanooli (etüülalkoholi) C_2H_5OH (keemispunkt 78 °C) saadakse käärimise teel looduslikest tärklist sisaldavatest ainetest, nagu teraviljast ja kartulitest. Puidust saadakse teda tselluloosi hüdrolüüsil moodustunud suhkru järgneva kääritamise teel. Suure

tähtsusega on etanooli süntees naftatöötlemisgaasidest saadava eteeni hüdratatsioonil. Hüdratatsioon teostatakse väävelhappe abil kuumutamisel. Algul tekib etüülvesiniksulfaat:

$$CH_2=CH_2+HO-SO_2-OH \rightarrow CH_3-CH_2-O-SO_2-OH$$

mis reageerib veega ja moodustab alkoholi ja väävelhappe:

$$CH_3-CH_2-O-SO_2-OH+H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-CH_2-OH+HO-SO_2-OH$$

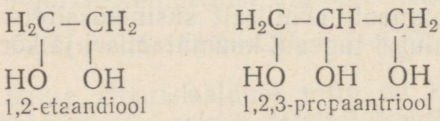
Eteen muundatakse alkoholiks ka otsesel hüdratatsioonil (katalüsaatori osavõtul):

$$CH_2=CH_2+H_2O \rightarrow CH_3-CH_2OH$$

NLKP Keskkomitee detsembripleenum (1963. a.) juhtis tähelepanu vajadusele suurendada sünteetilise alkoholi ja täisväärtuslike sünteetiliste aseainete toodangut, et täielikult rahuldada rahvamajanduse vajadusi ja asendada tööstuses toorainena kasutatavad toiduained.

Etanooli kasutatakse lahustina. Teda tarvitavad laki-, parfümeeria-, värvainete ja ravimite tööstus. Suure tööstusliku tähtsusega on etanool lähteainena kautšuki saamisel.

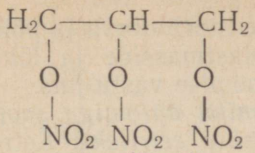
Metanooli ja etanooli molekulide koostises on üks hüdroksüülrühm. Selliseid alkohole nimetatakse *ühealuselisteks*. Alkohole, mille molekulid sisaldavad kahte või enam hüdroksüülrühma, nimetatakse *mitmealuselisteks*. Kahealuseliste alkoholide hulka kuulub 1,2-etaandiool (etüleenglükool), kolmealuseliste hulka — 1,2,3-propaantriool (glütseriin):



1,2-etaandiool 1,2,3-propaantriool

Etaandiool ja propaantriool on kõrge keemispunktiga vedelikud, maitselt magusavõitu, segunevad veega igasuguses vahekorras. Nende vesilahused külmuvad väga madalatel temperatuuridel. Sellel põhineb etaandiooli ja propaantriooli kasutamine auto- ja lennukimootorite radiaatorites talvisel ajal vee asemel tarvitatavate antifriiside valmistamisel.

Propaantriooli (glütseriini) kasutatakse suurtes hulkades kergesti lõhkeva vedeliku — nitroglütseriini saamiseks:

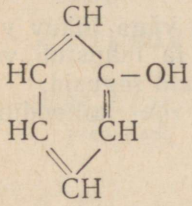


nitroglütseriin

Nitroglütseriiniga immutatud treepelit (ränidioksiidi erivorm) ja teisi poorseid aineid nimetatakse *dünamiidiks*. Teda kasutatakse brisantse toimega lõhkeainena.

Etaandiooli ja propaantriooli kasutatakse ka plastmasside tootmisel.

Fenoolid. *Aromaatsete süsivesinike derivaate, mis sisaldavad vesiniku aatomite asendajana benseenituumas hüdroksüülrühmi, nimetatakse fenoolideks.* Fenoolide esimest homoloogi C_6H_5OH



nimetatakse lihtsalt fenooliks. Teda eraldatakse kivisöetõrvast, s. o. kivisöe utmisproduktist, aga saadakse ka sünteetilisel teel benseenist.

Fenool C_6H_5OH on värvuseta kristalne aine, mille sulamistemperatuur on 43 °C. Õhus seismisel omandab fenool osalise oksüdatsiooni tulemusena punaka värvuse.

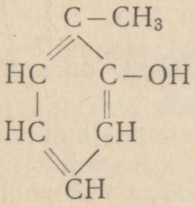
Fenool moodustab leelisega reageerides *fenolaate*:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

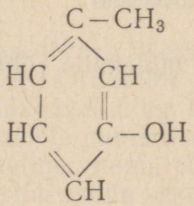
fenool (hüdroksübenseen) — naatriumfenolaat (fenoksünaatrium)

Järelikult on fenool happeliste omadustega. Seetõttu nimetatakse teda sageli *karboolhappeks*. Fenooli kasutatakse värvainete, plastmasside ja ravimite tootmisel.

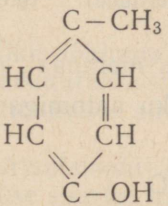
Fenooli lähim homoloog — metüülfenool (kresool) — eksisteerib kolme isomeerina:



ortometüülfenool



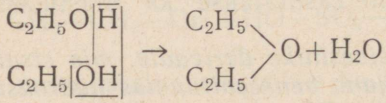
metametüülfenool



parametüülfenool

Orto-, meta- ja parametüülfenoolid on kivisöe-, turbatõrva ja põlevkiviõli koostisosadeks. Neid kasutatakse plastmasside ja lõhkeainete tootmisel, puidu immutamiseks mädanemise vastu jms.

Eetrid. *Ühendeid, mis koosnevad hapniku aatomiga seotud kahest süsivesiniku radikaalist, nimetatakse eetriteks.* Eetreid võib vaadelda ainetena, mis on moodustunud alkoholi molekuli hüdroksüülrühma vesiniku aatomi asendamisel süsivesiniku radikaaliga. Neid saadakse tavaliselt vettsiduva aine toimel vastavasse alkoholisse, näiteks:



etanool — etoksüetaan (dietüüleeter)

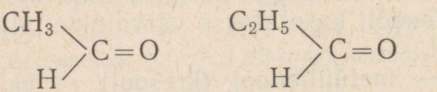
Etoksüetaan ehk etüüleeter (dietüüleeter) on väga liikuv värvuseta vedelik, mis keeb temperatuuril 35,6 °C ja lahustub vees vähe. Tema aurud moodustavad õhuga plahvatavaid segusid.

Etüüleetrit kasutatakse suitsuta püssirohu ja kolloodiumi tootmisel

Küsimused.

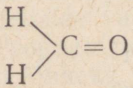
1. Millised on alkoholide kõige iseloomulikumad omadused?
2. Missuguseid alkohole nimetatakse mitmealuselisteks?
3. Missuguseid ühendeid nimetatakse fenoolideks?
4. Missuguseid ühendeid nimetatakse eetriteks? Anda etüüleetri ja dipropüüleetri valemid.

§ 146. Aldehüüdid ja ketoonid. *Aldehüüdide ja ketoonide hulka kuuluvad orgaanilised ühendid, mille molekulides esinevad iseloomulikud, nn. karbonüülrühmad* $\rangle C=O$. Aldehüüdi molekulis on karbonüülrühm seotud ühe vesiniku aatomi ja ühe süsivesiniku radikaaliga, näiteks:

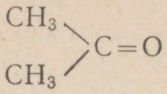


etanaal (atseetaldehüüd) — propanaal (propioonaldehüüd)

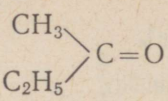
Erandiks on metanaal, mille molekulis rühm $\rangle C=O$ on seotud kahe vesiniku aatomiga:



Ketooni molekulis on karbonüülrühm seotud kahe süsivesiniku radikaaliga, näiteks:



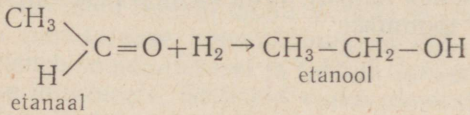
2-propanoon
(atsetoon)



2-butanoon
(metüületüülketoon)

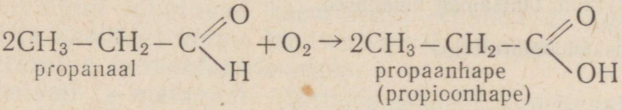
Tähtsaimateks reaktsioonideks, mis iseloomustavad aldehüüde ja ketoone, on järgmised.

1. Reduktsioon.



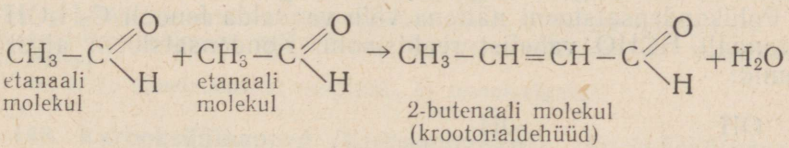
etanaal — etanool

2. Oksüdatsioon.



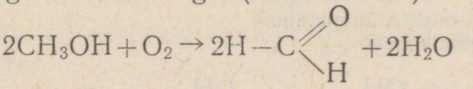
propanaal — propaanhape (propioonhape)

3. Kondensatsioon. Väikese süsiniku aatomite arvuga molekulidest suurte molekulide moodustumisreaktsiooni, millega kaasneb vee, ammoniaagi, vesinikhalogeniidide jms. väikese molekulmassiga ainete eraldumine, nimetatakse *kondensatsiooniks*. Näiteks:



etanaali molekul + etanaali molekul → 2-butenaali molekul (krootonaldehüüd)

Tähtsaim aldehüüdide esindaja on metanaal ehk formaldehüüd. Tööstuses saadakse teda metanooliaurude ja õhu juhtimisel üle hõõguva vaskvõrgu (katalüsaator):



Metanaal on väga terava iseloomuliku lõhnaga gaas. Tema 40%-list vesilahust — *formaliini* — kasutatakse mitmesuguste orgaaniliste ainete sünteesil ning desinfitseeriva ainena (näiteks põllumajanduses seemnete puhtimisel).

Metanaal on võimeline andma polümerisatsiooni- ja kondensatsioonireaktsioone, mistõttu teda kasutatakse suurtes hulkades kõrg-

molekulaarsete ühendite saamisel. Hiljuti õnnestus polümeriseerida metanaali tahkeks materjaliks, mille molekulmass on 200 000:

$$n\underset{\text{metanaal}}{CH_2=O} \rightarrow [-\underset{\substack{\text{polümetanaal}\\(\text{polüformaldehüüd})}}{CH_2-O-}]_n$$

See polümeer leiab tulevikus rakendust tugeva kiudaine, kilede, masinaosade jms. valmistamisel.

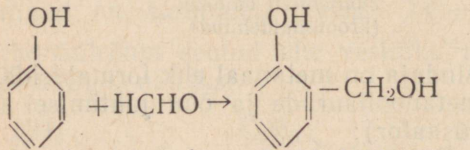
Lihtsaim ketoon — 2-propanoon (atsetoon) CH_3COCH_3 — on värvuseta, põlev, iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb temperatuuril 56,1 °C ja seguneb veega igasuguses vahekorras. Ta on paljudele orgaanilistele ainetele hea lahusti. Teda kasutatakse suitsuta püssirohu, filmi ja lakkide tootmisel.

Küsimused.

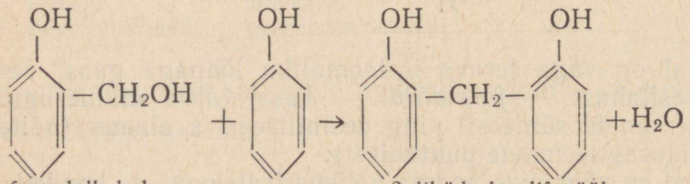
1. Kuidas nimetatakse aldehüüde ja ketoone iseloomustavat rühmitust?
2. Mille poolest erinevad teineteisest aldehüüdid ja ketoonid? Nimetada aldehüüdide ja ketoonide tähtsamad omadused.
3. Mis on formaliin?
4. Mis on kondensatsiooniprotsess?

§ 147. Polükondensatsioon. Polükondensatsiooni reaktsiooniks nimetatakse mitmekordselt korratud kondensatsioonireaktsiooni. Polükondensatsiooniga kaasneb madalmolekulaarsete ainete eraldumine ja seega ka keemilise koostise muutus. Selle poolest erineb polükondensatsiooniprodukt polümerisatsiooniproduktist, mille koostis on samasugune nagu monomeerilgi.

Polükondensatsiooni näitena võib vaadelda fenooli C_6H_5OH ja metanaali HCHO vahelist reaktsiooni. Kondensatsiooni algstaadiumid:

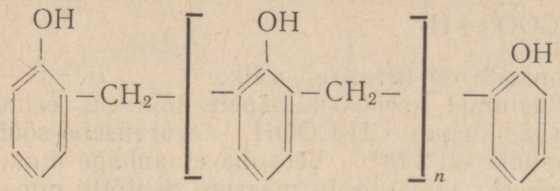


fenool metanaal 2-hüdroksüfenüülmetanool (fenoolalkohol)



fenoolalkohol 2-dihüdroksodifenüülmetaan (dimeer)

Edasise kondensatsiooni tulemusena tekib novolakkvaik, mille ehitust võib kujutada valemiga:



Reaktsioon kulgeb happe või leelise (katalüšaatori) osavõtul. Fenooli reageerimisel metanaaliga happelises keskkonnas (vähemalt üks mool fenooli mooli metanaali kohta) moodustub polümeer, mida nimetatakse *novolakkvaiguks* ehk *novolakiks*. Novolakkvaik pehmeneb soojendamisel ja tahkub (kõveneb) jahutamisel ilma keemilise muutuseta. Selliseid vaike nimetatakse *termoplastilisteks*.

Fenooli ja metanaali polükondensatsioonil leeliselises keskkonnas — (metanaali liias) moodustuvad *resoolvaigud*. Kuumutamisel resoolvaigud muutuvad keemiliselt, omandades *ruumilise* struktuuri ja kaotades võime kuumutamisel pehmeneda. Selliseid vaike nimetatakse *termoreaktiivseteks*.

Fenooli ja metanaali (formaldehüüdi) kondensatsiooniproduktid — *fenoolformaldehüüdvaigud* — on heaks elektriisolatsioonimaterjaliks, keemiliselt vastupidavad ja tugevad. Neid kasutatakse laialdaselt plastmasside, nn. *fenoplastide*, samuti liimide ja lakkide tootmisel.

Küsimused.

1. Mis on polükondensatsioon? Mille poolest erineb ta polümerisatsioonist?
2. Missuguseid polümeere nimetatakse a) termoplastilisteks, b) termoreaktiivseteks?
3. Millist vaiku nimetatakse a) novolakk-, b) resoolvaiguks?

§ 148. Karboksüülhapped (karboonhapped). *Karboksüülhapeteks nimetatakse orgaanilisi ühendeid, mille molekulid sisaldavad karboksüülrühma* $-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Karboksüülrühmade arvu järgi molekulis jaotatakse karboksüülhapped *ühe-, kahe-* jne. *aluselisteks*. Näiteks:

CH_3-COOH	$\begin{matrix}COOH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$	$\begin{matrix}H_2C-COOH\\ \vert\\ HC-COOH\\ \vert\\ H_2C-COOH\end{matrix}$
etaanhape ehk äädikhape (ühealuseline)	etaandihape ehk oblikhape (kahealuseline)	propaantrihape (kolmealuseline)

Karboksüülhapped dissotsieeruvad vesilahuses, tekitades vesinikioone:

$$R-COOH \rightleftarrows R-COO^- + H^+$$

Nende dissotsiatsiooniaste on tavaliselt väike.

Ühealuseliste küllastunud karboksüülhapete tähtsaks esindajaks on etaanhape (äädikhape) CH_3COOH — värvuseta sööbiv vedelik, mille keemispunkt on 118 °C. Veevaba etaanhape muutub temperatuuril 17 °C tahkeks jäätaoliseks massiks. Seetõttu nimetatakse niisugust hapet jää-äädikhappeks. 70—80%-list etaanhapet nimetatakse *äädikhappe essentsiks*, 5—7%-list lahust aga rahvakeeles *äädikaks*.

Etaanhapet kasutatakse tehissiidi, plastmasside, mittesüttiva filmilindi, mõningate värvainete ja ravimite tootmisel.

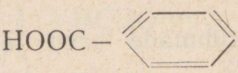
Küllastumata ühealuseliste karboksüülhapete homoloogilise rea esimeseks esindajaks on propeenhape (akrüülhape) $CH_2=CH-COOH$. Tema lähimat homoloogi $CH_2=C(CH_3)COOH$ nimetatakse 2-metüülpropeenhappeks (metakrüülhappeks).

Suurt huvi pakuvad ühealuselised happed, mis kuuluvad rasvade ja õlide koostisse. Tähtsaimad neist on tahked küllastunud happed — heksadekaanhape (palmitiinhape) $C_{15}H_{31}COOH$ ja oktadekaanhape (stearііnhape) $C_{17}H_{35}COOH$, aga samuti vedel küllastumata hape — cis-9-oktadetseenhape (oleiinhape) $C_{17}H_{33}COOH$.

Lihtsaim kahealuseline hape — etaandihape (oblikhape) $HOOC-COOH$ on vees lahustuv kristalne aine. Ta on ühealuselistest hapetest tunduvalt tugevam. Suure tööstusliku tähtsusega on kahealuseline 1,6-heksaandihape (adipiinhape) (§ 149):

$$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

Kahealuselistest aromaatsetest hapetest märgime 1,4-benseendikarboksüülhapet (tereftaalhapet). See on amorfne sublimeeruv pulber:



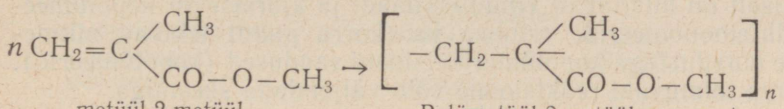
E s t r i d. Hapete toimel alkoholidesse saadakse *estreid*. Näiteks etaanhappe reageerimisel etanooliga moodustub etüületanaat:

$$CH_3-CH_2-OH + CH_3-COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2-O-OC-CH_3 + H_2O$$

(Väävelhape on siin vettsiduva ainena.) Estri saamisreaktsiooni alkoholist ja happest nimetatakse *esterifikatsioonireaktsiooniks*.

Suure praktilise tähtsusega on propeen- ja 2-metüülpropeenhape. Nende hapete metüülestrite polümerisatsioonisaadused on

tehniliselt väärtuslikud materjalid. Metüül-2-metüülpropenaadi polümeeri teket võib väljendada skeemiga:

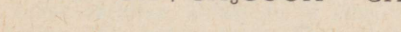


metüül-2-metüül-propenaat

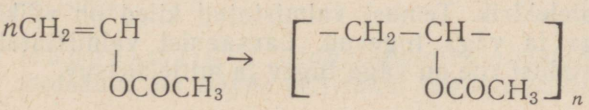
Polümetüül-2-metüülpropenaat (polümetüülmetakrülaat)

Polümetüül-2-metüülpropenaat on värvuseta, läbipaistev, hästi vormitav. Temast toodetakse orgaanilist klaasi (*pleksiklaasi*). Orgaaniline klaas ei ole tundlik löökide ja tõugete suhtes, nähtava ja ultravioletse valguse läbilaskvuse poolest ületab ta tunduvalt parimaid silikaatklaasi sorte. Teda kasutatakse mitmesuguste aparaadidetailide, valgusfiltrite ja teiste optiliste seadmete valmistamiseks, autode ja lennukite klaasimiseks. Orgaaniline klaas on temperatuuril 105—150 °C väga plastiline. Sellel põhineb tema kasutamine keerulise profiiliga detailide valmistamiseks.

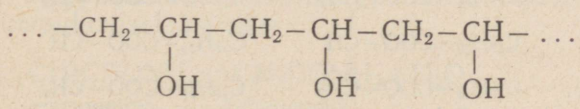
Laialt kasutatav on vinüületanaat (vinüülatsetaat) toorainena elektriisolatsioonimaterjali ja sünteetilise kiudaine saamisel. Vinüületanaat on vedelik (keemispunkt 73 °C), mida saadakse etüünist ja etaanhappest:



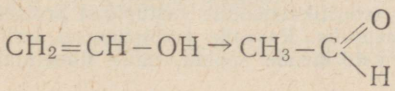
Vinüületanaat polümeriseerub kergesti, moodustades läbipaistva polümeeri — polüvinüületanaadi ehk -atsetaadi:



Polüvinüületanaadi seebistamisel (hüdrolüüsil) moodustub etenooli $CH_2=CHOH$ polümeer — polüetenool ehk polüvinüülalkohol.



Seda polümeeri pole võimalik saada otseselt monomeerist lähtudes, sest lihtsaimat küllastumata alkoholi — etenooli — ei ole eraldatud vabas olekus. Tekkemomendil ta muundub oma isomeeriks — etanaaliks:



Polüetenool on vees lahustuv pulber, mida kasutatakse sünteetiliste kiudainete, bensiini- ja õlikindlate voolikute jne. tootmisel. Praktiliselt on huvitavad vinüületanaadi ja kloroeteeni kopolümeerid. Lähtemonomeeride erineva vahekorra puhul tekivad mitmesuguste omadustega kopolümerisatsiooni saadused (kopolümeerid). Seejuures toimuvaid reaktsioone võib väljendada skeemiga:

$$n\,CH_2=CHCl + n\,CH_2=CH-OCOCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Neid polümeere kasutatakse plastmasside, lakkide ja sünteetilise kiudaine «vinjooni» valmistamisel.

Tähelepanuväärivа rakendusega on dimetüül-1,4-benseendikarboksülaat (tereftaalhappedimetüülester) — kristalne aine, mille sulamistemperatuur on 147 °C.

Dimetüül-1,4-benseendikarboksülaadi polükondensatsiooni tulemusena etaandiooliga saadakse polüetüleentereftalaat ehk *lavsaan*:

Lavsaan on hea dielektrik. Temast valmistatud kiled on väikese gaasiläbilaskvusega ja väga tugevad. Lavsaanist valmistatakse kiudainet. Lavsaanikiust riie on väga tugev ja mittekortsuv.

R a s v a d. Rasvad on glütseriidid, s. t. propaantrioli (glütseriini) ja kõrgemate ühealuseliste rasvhapete — palmitiin-, steariin- ja oleiinhappe estrid:

$C_{15}H_{31}-COO-CH_2$	$C_{17}H_{35}-COO-CH_2$	$C_{17}H_{33}-COO-CH_2$
$C_{15}H_{31}-COO-CH$	$C_{17}H_{35}-COO-CH$	$C_{17}H_{33}-COO-CH$
$C_{15}H_{31}-COO-CH_2$	$C_{17}H_{35}-COO-CH_2$	$C_{17}H_{33}-COO-CH_2$
palmitiinhappe glütseriid	steariinhappe glütseriid	oleiinhappe glütseriid

Tahketes rasvades on ülekaalus küllastunud hapete glütseriidid. Vedel rasv koosneb peamiselt küllastumata hapete glütseriididest.

Rasvade kuumutamisel tugevate hapete või leeliste manulusel toimub nende *seebistumine*. Seebistumiseks nimetatakse esterifikatsioonile vastupidist protsessi, s. o. estrite lagunemist alkoholiks ja happeks. Rasvade seebistumisel leeliste manulusel ei moodustu vabad happed, vaid nende soolad, mida nimetatakse seepideks.

Näiteks:

$$\begin{array}{l} C_{17}H_{35}-COO-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_{17}H_{35}-COO-CH \\ \quad\quad\quad | \\ C_{17}H_{35}-COO-CH_2 \\ \text{steariinhappe} \\ \text{glütseriid} \end{array} + 3NaOH \rightarrow \begin{array}{l} 3C_{17}H_{35}COONa \\ \text{naatriumokta-} \\ \text{dekanaat} \\ \text{ehk} \\ \text{-stearaat} \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{glütseriin} \end{array}$$

Seebitööstuses kasutatakse peamiselt taimseid õlisid, mis eelnevalt muundatakse tahketeks rasvadeks. Selleks hüdrogeenitakse õlid, s. t. töödeldakse neid vesinikuga katalüsaatori — metallilise nikli manulusel. Vesinik liidetakse kaksiksideme kohal

$$\begin{array}{l} C_{17}H_{33}COO-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_{17}H_{33}COO-CH \\ \quad\quad\quad | \\ C_{17}H_{33}COO-CH_2 \\ \text{oleiinhappe} \\ \text{glütseriid} \end{array} + 3H_2 \rightarrow \begin{array}{l} C_{17}H_{35}COO-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_{17}H_{35}COO-CH \\ \quad\quad\quad | \\ C_{17}H_{35}COO-CH_2 \\ \text{steariinhappe} \\ \text{glütseriid} \end{array}$$

ja õlid, mis koosnevad peamiselt küllastumata hapetest, muunduvad tahketeks rasvadeks, s. o. küllastunud hapete glütseriidideks. Õlisid, mis koosnevad kahe ja kolme kaksiksidemega küllastumata hapete glütseriididest, nimetatakse kuivavateks, sest nad jätavad nendega kaetud esemetele tiheda läikiva kile. Õli kuivamine on tema polümerisatsiooni ja oksüdatsiooni protsess õhuhapniku toimel. Selletõttu kuivavad kergesti õlid, mille koostisse kuuluvad mainitud reaktsioonideks eriti võimelised küllastumata ühendid. Kuivavaid õlisid kasutatakse värnitsa, õlilakkide ja õlivärvide valmistamiseks. Värnitsa saamisel lisatakse õlile katalüsaatoreid — sikatiive(plii, mangaani, koobalti oksiide), mis tunduvalt kiirendavad küllastumata glütseriidide polümerisatsiooni ja oksüdatsiooni.

Teadlastel on õnnestunud kuivavate taimeõlide asendamine sünteetiliste materjalidega.

Happeamiidid. *Happeamiidiks nimetatakse ühendit, mille molekulis on happe* OH-*rühm asendatud aminorühmaga* NH_2:

$$\begin{array}{l} R-COOH \rightarrow R-CONH_2 \\ \text{hape} \quad\quad\quad \text{happeamiid} \end{array}$$

Happeamiide saadakse orgaaniliste hapete ammooniumisoolade kuumutamisel, näiteks:

$$\begin{array}{l} CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2O \\ \text{ammoonium-} \quad\quad \text{etaanamiid} \\ \text{etanaat} \quad\quad\quad (\text{atseetamiid}) \\ (\text{atsetaat}) \end{array}$$

Väga tähtis on süsihappeamiid — karbamiid ehk kusiaine $CO(NH_2)_2$. See amiid tekib süsinikdioksiidist ja ammoniaagist rõhu all kuumutamisel:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Karbamiid on värvuseta kristalne aine, mis lahustub hästi vees. Karbamiidi kondensatsiooni tulemusena metanaaliga leelise juuresolekul moodustub tahke aine — dimetüloolkarbamiid:

$$\underset{\text{karbamiid}}{CO(NH_2)_2} + 2HCHO \rightarrow \underset{\text{dimetüloolkarbamiid}}{HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH}$$
metanaal

Dimetüloolkarbamiidi kuumutamisel moodustub dimetüleenkarbamiid:

$$\underset{\text{dimetüloolkarbamiid}}{HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{dimetüleenkarbamiid}}{CH_2=N-CO-N=CH_2} + 2H_2O,$$

mis muundub kolmedimensioonaalseks polümeeriks — nn. *karbamiidformaldehüüdvaiguks:*

$$n\,CH_2=N-CO-N=CH_2 \rightarrow [-CH_2-\underset{|}{N}-CO-\underset{|}{N}-CH_2-]_n$$

Karbamiid-formaldehüüdvaigud on värvuseta ja valgusekindlad. Nad värvuvad hõlpsasti ja ei muutu isegi pikaajalisel säilitamisel. Karbamiid-formaldehüüdvaigud on *aminoplastideks* nimetatavate plastmasside aluseks. Aminoplaste kasutatakse nõude, telefoniaparatuuri, elektriseadmete osade ja raadiotarvete tootmisel, puidu liimimisel, riide immutamiseks jms.

Küsimused ja harjutused.

1. Missugune funktsionaalne rühm iseloomustab orgaanilisi happeid?
2. Kuidas nimetatakse küllastumata ühealuseliste hapete homoloogilise rea kahte esimest esindajat? Kirjutada nende valemid.
3. Kuidas nimetatakse ühendeid, mis moodustuvad alkoholide reageerimisel hapetega? Koostada võrrand reaktsioonile etanooli ja etaanhappe vahel.
4. Tuua metakrüülhappemetüülestri polümerisatsiooni skeem.
5. Missuguseid ühendeid nimetatakse happeamiididdeks? Missuguse happe amiidiks on karbamiid?
6. Kirjeldada karbamiid-formaldehüüdvaikude tähtsamaid omadusi.

§ 149. Amiinid. *Ammoniaagi orgaanilisi derivaate nimetatakse amiinideks.* Nad moodustuvad vesiniku aatomi asendumisel ammoniaagi molekulides süsivesiniku radikaalidega. Näiteks:

$$CH_3I + 2NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + NH_4I$$

Kui asendada üks ammoniaagi molekuli vesiniku aatomitest süsivesiniku radikaaliga, tekib primaarne amiin, kui kaks — siis sekundaarne, kui kolm — siis tertsiaarne amiin, näiteks:

$\begin{array}{l} H \\ \vert \\ N-CH_3 \\ \vert \\ H \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ N-CH_3 \\ \vert \\ H \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \\ N-CH_3 \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$
metüülamiin (primaarne amiin)	dimetüülamiin (sekundaarne amiin)	trimetüülamiin (tertsiaarne amiin)

Nii nagu ammoniaak reageerivad ka amiinid veega, moodustades aluse:

$$CH_3-NH_2+H_2O \rightarrow [CH_3NH_3]OH$$

Saadud aluse dissotsiatsiooni tulemusena omandab lahus leeliselise reaktsiooni:

$$[CH_3NH_3]OH \rightleftarrows [CH_3NH_3]^+ + OH^-$$

Amiinide reageerimisel hapetega moodustuvad soolad, mis on sarnased ammooniumisooladega:

$$\underset{\text{metüülamiin}}{CH_3NH_2}+HCl \rightarrow \underset{\substack{\text{metüülammoonium-}\\\text{kloriid}}}{[CH_3NH_3]Cl} \quad (\text{ehk } CH_3NH_2 \cdot HCl)$$

Ülaltoodud reaktsioonid näitavad, et aminorühm on selline funktsionaalne rühm, mis annab orgaanilisele ühendile võime veega reageerimiseks; dissotsieerumisel vesilahuses moodustuvad hüdroksiidioonid.

Suure praktilise tähtsusega on aromaatne amiin — fenüülamiin ehk aminobenseen (aniliin) $C_6H_5NH_2$, mida saadakse nitrobenseeni redutseerimisel:

$$\underset{\text{metüülamiin}}{C_6H_5NO_2}+3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$$

Puhas aniliin on iseloomuliku lõhnaga värvuseta vedelik, mis lahustub alkoholis, eetris, benseenis. Aniliin on lähteaineks mitmesuguste värvainete, plastmasside, fotokemikaalide jms. tootmisel.

Orgaanilisi ühendeid, mille molekulides on kaks või enam NH_2-*rühma, nimetatakse vastavalt diamiinideks, triamiinideks jne.* Suure tähtsusega on 1,6-heksaandiamiin (heksametüleendiamiin) $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$. Temast ja kahealuselisest 1,6-heksaandihappest (adipiinhappest) $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ moodustub polümeer, millest saadakse kiudainet nailonit. Polükondensatsiooni võib väljendada skeemiga

$$n\,NH_2-(CH_2)_6-NH_2+n(CH_2)_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\rightarrow$$

$$\rightarrow[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n+2nH_2O$$

Nailon kuulub *polüamiidide* hulka. Nailoni makromolekuli struktuurile on iseloomulik amiidrühmituste $-NH-CO-$ kaudu seotud ahelalülide $(-CH_2-)_6$ ja $(-CH_2-)_4$ vaheldumine. Erinevate polüamiidide makromolekulides on metüleenrühmade $-CH_2-$ ja amiidrühmituste $-NH-CO-$ suhteline hulk erinev (§ 150).

Nailon asendab edukalt looduslikku siidi ja villa. Tema väärtuslikeks omadusteks on suur mehaaniline tugevus, külmakindlus, elastsus, vastupidavus hõõrdumisele ja kortsumisele.

Küsimused ja harjutused.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse amiinideks?
2. Kuidas nimetatakse lihtsaimat aromaatset amiini? Kirjutada valem.
3. Mis on nailon? Koostada selle polümeeri saamise skeem.

§ 150. Aminohapped. Mõnede orgaaniliste ainete molekulide koostises on mitu erinevat funktsionaalset rühmitust. Selliseid aineid nimetatakse *mitmefunktsioonilisteks ühenditeks*. Näitena võib vaadelda aminohappeid, mille lihtsaimaks esindajaks on aminoetaanhape NH_2-CH_2-COOH. Kuna aminohapped sisaldavad molekulides nii aluselist aminorühma $(-NH_2)$ kui ka happelist karboksüülrühma $(-COOH)$, siis on nad amfoteersed ühendid ja moodustavad soolasid aluste ning hapetega.

Aminohapped on vees kergesti lahustuvad värvuseta kristalsed ained. Teatud tingimustes muunduvad mõned aminohapped tsüklilisteks ühenditeks — *laktaamideks*. Näiteks vastab 6-aminoheksaanhappele (aminokaproonhappele) 6-aminoheksaanhappelaktaam (kaprolaktaam):

$$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH\rightarrow$$

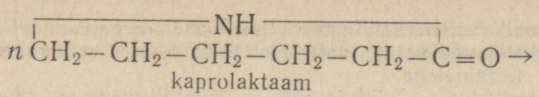
6-aminoheksaanhape
(aminokaproonhape)

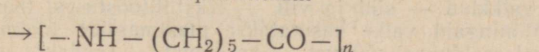
$$\rightarrow CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}=O+H_2O$$

(NH)

6-aminoheksaanhappelaktaam
(kaprolaktaam)

Kaprolaktaam on lähteaineks polüamiidi — polükaprolaktaami ehk *kaprooni* tootmisel. Polümeeri moodustumist kaprolaktaamist võib väljendada skeemiga:

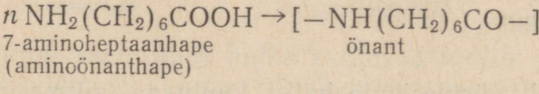




Sellest polümeerist valmistatakse kiudainet.

Kaproon on nagu nailongi kõrge rebimistugevuse ja elastsusega.

Suurte rakendusperspektiividega kiudaine on polüamiid *önant*. Polümeeri moodustumist tema monomeerist 7-aminoheptaanhappest (aminoönanthappest) võib väljendada skeemiga:



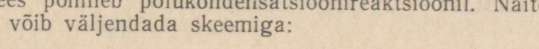
Önant on kuumakindel ja vastupidav mitmekordse deformatsiooni suhtes.

Küsimused ja harjutused.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse aminohapeteks? Millised omadused iseloomustavad neid?
2. Anda 6-aminoheksaanhappest kaprolaktaami saamise skeem.
3. Väljendada skeemiga 7-aminoheptaanhappe polükondensatsiooni.
4. Missuguste omadustega on kaproon? önant?

§ 151. Valgud. Valgud kuuluvad koostiselt ja ehituselt kõige keerukamate kõrgmolekulaarsete ühendite hulka. Nende hüdrolüüsil moodustuvad aminohapped.

Valkude koostisse kuuluvad süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik. Paljud valgud sisaldavad väävlit. Tuntakse valke, mis sisaldavad fosforit ja teisi elemente. Valgud etendavad erilist osa looduses. F. Engels kirjutas: «Elu on valkainete eksisteerimise viis . . .»[1] Valgud on erakordselt keerulise ehitusega. Hoolimata keemikute rohkearvulistest katsetest, pole valkude sünteesi seni teostatud.[2] Kuid teatud edu on siiski saavutatud — on sünteesitud ained — nn. *polüpeptiidid*, mille molekulid sisaldavad 20 aminohappe jääki. Polüpeptiidide sünteesi põhineb polükondensatsioonireaktsioonil. Näiteks dipeptiidi moodustumist võib väljendada skeemiga:



omadustelt lähenevad polüpeptiidid valkudele.

Valkainete sünteesi on nii keemia kui ka bioloogia suurimaks probleemiks. Omistades kunstliku valgu sünteesile ainulaadset tähtsust, kirjutas F. Engels «Kui kunagi õnnestub keemilisel teel valmistada valkkehasid, siis ilmutavad nad kahtlemata elunähtusi ja teostavad ainevahetust, olgu nad kui tahes nõrgad ja lühiealised»[3].

[1] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 232.

[2] Üks lihtsamaid valkaineid — hormoon insuliin on siiski juba sünteesitud. *Tõlk.*

[3] F. Engels. Looduse dialektika, lk. 232.

Taimed sünteesivad valke mineraalainetest. Loomsetel organismidel see funktsioon puudub [1] ja nad vajavad valmis valkudest toitu. Seoses sellega kasutatakse valke põhiliselt toitainetena.

Suure tähtsusega on valkkiud — siid ja vill — tekstiilitööstuses, loomne nahk — nahatööstuses. Mõningaid valke kasutatakse plastmasside tootmisel, näiteks piima kalgendumisel eralduvast valgust — kaseiinist — saadakse *galaliiti*. Galaliit on loodusliku sarvega sarnane, kuid ületab viimast kõvaduse ja läike poolest. Galaliiti saadakse metanaali ja kaseiini kondensatsioonil. Galaliidi põhimassi töödeldakse pressimisel lehtedeks ja plaatideks, mida kasutatakse peamiselt laiatarbekaupade tootmisel.

Küsimused.

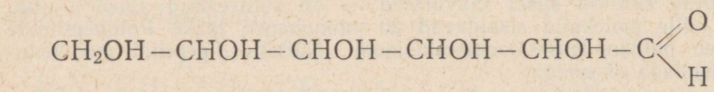
1. Missugused ained moodustuvad valkude hüdrolüüsil?
2. Mis on polüpeptiidid?
3. Millest saadakse galaliiti?

§ 152. Süsivesikud. Süsivesikute hulka kuuluvad mitmesugused suhkrud, tärklis ja tselluloos. Nimetus *süsivesikud* tekkis siis, kui olid tuntud ainult nende ühendite sellised esindajad, mille koostises vesinik ja hapnik on samas vahekorras nagu veeski. Järelikult niisugused ained on nagu söe ühendid veega. Kuid hiljem tehti kindlaks, et mõned süsivesikute hulka kuuluvatest ainetest sisaldavad vesinikku ja hapnikku teistsuguses vahekorras kui vesi.

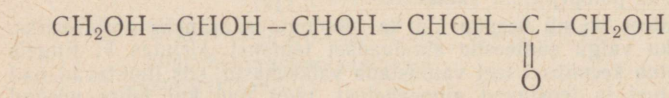
Süsivesikud jagunevad rühmadeks: *monosahhariidid, disahhariidid ja polüsahhariidid.*

Monosahhariidid on mitmefunktsioonilised ühendid. Nad on aldehüüdalkoholid ja ketoonalkoholid. Need on magusa maitsega valged kristalsed ained, mis lahustuvad kergesti vees. Monosahhariide leidub taimsetes ja loomsetes organismides.

Monosahhariidide tähtsaimaks esindajaks on glükoos — $C_6H_{12}O_6$. Teda nimetatakse ka viinamarjasuhkruks tema suure sisalduse tõttu viinamarjamahlas. Glükoos kuulub aldehüüdalkoholide hulka [2]:



Teine monosahhariid — fruktoos — on glükoosi isomeer. See on ketoonalkohol:



[1] See väide ei pea täielikult paika. Mõned loomad (sarvloomad) võivad omastada kas või osaliselt mineraalset lämmastikku (näiteks karbamiidi) valkude sünteesiks. *Tõlk.*

[2] Õigem on glükoosi ja fruktoosi struktuurvalemeid kirjutada tsüklilistena. *Toim.*

Disahhariidide hulka kuuluvad süsivesikud, mis on monosahhariidide kondensatsiooniproduktideks: kahest monosahhariidi molekulist tekib üks disahhariidi molekul ja eraldub vee molekul:

$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

Disahhariididest on laialdaselt levinud pilliroo- ehk peedisuhkur. Nõukogude Liidus saadakse teda suhkrupeedist, mis sisaldab 16—20% suhkrut. Suhkru vesilahuse keetmisel happe juuresolekul toimub tema hüdrolüüs, s. o. lagunemine vee toimel. Seejuures moodustuvad monosahhariidid — glükoos ja fruktoos.

$$\underset{\substack{\text{peedisuhkur}\\(\text{disahhariid})}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{glükoos}\\\text{monosahhariidid}}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoos}}{C_6H_{12}O_6}$$

Polüsahhariidide hulka kuuluvad tärklis ja tselluloos. Tärklise ja tselluloosi koostis on väga keerukas ja väljendub valemiga $(C_6H_{10}O_5)_n$. Iga polüsahhariidi puhul on n isesuguse väärtusega.

Tärklist leidub mitmesugustes taimedes. Kõige tärkliserikkamad on riisi-, maisi- ning nisuterad ja kartulimugulad. Hapete või fermentide toimel tärklis hüdrolüüsub ja muundub monosahhariidiks — glükoosiks:

$$\underset{\text{tärklis}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \rightarrow \underset{\text{glükoos}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Tärklist tarvitatakse paljudes tööstusharudes, näiteks tekstiili-, paberi-, polügraafia- ja toiduainete tööstuses.

Tselluloos on taimeraku seinte peamine koostisosa. Mitmesugused puiduliigid sisaldavad 40—60% tselluloosi. Puhas tselluloos on valge kiuline aine. Peaaegu puhta tselluloosi näitena võib tuua hügroskoopse vati, mida saadakse puuvillakiududest.

Väävel- või soolhappe manulusel tselluloos hüdrolüüsub, moodustades monosahhariide. Saepurust või puitlaastudest saadakse hüdrolüüsi teel glükoosi. Glükoosi käärimisel moodustub etanool, mille saagis on 170—200 l ühe tonni (1 Mg) puidu kohta. Selline kogus alkoholi saadakse 0,7 t (0,7 Mg) teraviljast või 1,6 t (1,6 Mg) kartulist.

Tselluloos on mitmealuseline alkohol, milles iga $C_6H_{10}O_5$-lüli sisaldab kolm hüdroksüülrühma. Tselluloosi koostist võib väljendada valemiga

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

Kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe (viimane vett siduva ainena) segu toimel moodustub tselluloosist lämmastikhappe ja tselluloosi ester, mida nimetatakse nitrotselluloosiks:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHONO_2 = [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

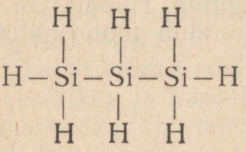
Nitrotselluloosi tarvitatakse plastmasside (tselluloidi), tehisnaha, nitrolakkide ja suitsuta püssirohu valmistamisel.

Teist tselluloosi estrit — atsetüültselluloosi — kasutatakse plastmasside, mittepõleva filmilindi ja tehissiidi tootmisel. Tselluloosist saadakse mitmet liiki tehissiidi. Kõige levinum on viskoossiid, mida saadakse viskoosist — ainest, mis tekib tselluloosi töötlemisel esmalt naatriumhüdroksiidi lahusega, siis süsinikdisulfiidiga ning lõpuks uuesti naatriumhüdroksiidi lahusega. Tselluloosi kasutatakse puuvilla-, lina- ja kanepikiududena riide, riidekaltse aga kõrgekvaliteedilise paberi tootmiseks.

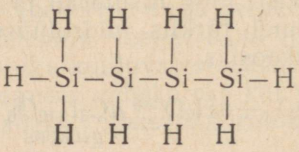
Küsimused.

1. Missugused ained kuuluvad süsivesikute hulka? Millisteks rühmadeks jaotatakse süsivesikuid?
2. Missugused ained kuuluvad polüsahhariidide hulka?
3. Mis on nitrotselluloos, atsetüültselluloos? Kus neid tarvitatakse?

§ 153. Räniorgaanilised ühendid. Räni aatomid on nagu süsiniku aatomidki võimelised üksteisega ühinema ahelateks ja tsükliteks. Näiteks võivad olla ränivesinikud ehk silaanid:



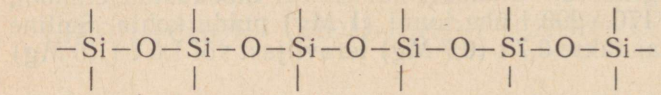
Si_3H_8



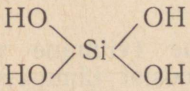
Si_4H_{10}

Siiski on ränivesinikud vähem püsivad kui süsivesinikud. Nad süttivad õhus iseenesest, põledes ränidioksiidiks ja veeks.

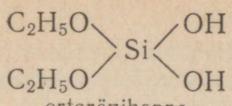
Kui silaani molekulides asendatakse vesiniku aatomeid orgaaniliste radikaalidega, saadakse küllaltki püsivad räniorgaanilised ühendid. Väga tugevad on räni aatomite ahelad, milles räni aatomid on seotud hapniku aatomite kaudu. Püsivat *siloksaanrühmitust* — ränihapnikskeletti — võib kujutada järgmiselt:



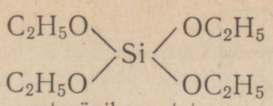
Väga väärtuslike omadustega kõrgmolekulaarsete räniorgaaniliste ühendite saamise meetodi töötas välja K. A. Andrianov. Kui ortoränihappes



asendada vesiniku aatomid süsivesiniku radikaalidega, moodustuvad ortoränihappe estrid:

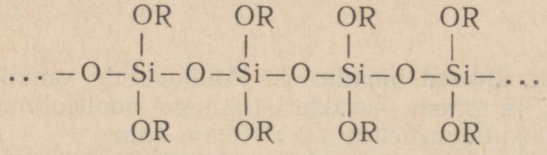


ortoränihappe-dietüülester



ortoränihappetetra-etüülester

Räni happe dialküülestrite polükondensatsioonil moodustuvad siloksaanpolümeerid:



Kondensatsiooniprodukti ahela pikkus oleneb lähteainete omadustest ja reaktsiooni tingimustest.

Räniorgaanilised polümeerid on tuntud mitmesuguse konsistentsiga vedelike, vaikude ja sünteetiliste kautšukitena.

Räniorgaanilisi vedelikke tarvitatakse määrdeõlidena ja konsistentsete määretena. Nad on keemiliselt väga püsivad ja taluvad kõrgeid temperatuure (kuni 300 °C). Temperatuuri muutused peaaegu ei mõjusta vedeliku viskoossust.

Räniorgaanilistes vaikudes on silikaatidele omane kuumakindlus ühinenud orgaanilistele polümeeridele iseloomuliku kerge töödeldavuse, elastsuse, veekindluse ja kõrgete elektriisolatsiooniliste omadustega. Ränisisalduse suurenemine räniorgaanilises polümeeris tõstab kuumakindlust, elastsus kasvab aga suuremate süsivesiniku radikaalide sisseviimisega.

Räniorgaanilisi vaike tarvitatakse plastmasside tootmisel. Viimaseid kasutatakse laialdaselt elektriisolatsioonitehnikas.

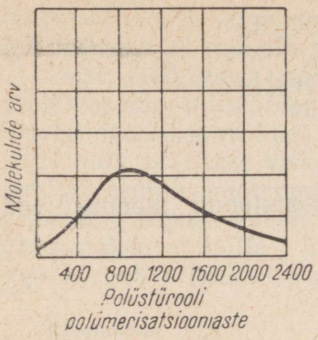
Elektrimasinaehituses võimaldab üleminek uuele isolatsiooniliigile — räniorgaanilisele isolatsioonile — suurendada tunduvalt elektrimasinate võimsust. Seejuures ei suurene masinate mass ega mõõtmed, ekspluateerimisaeg aga pikeneb tunduvalt.

Räniorgaaniline kautšuk on väga külma- ja kuumakindel. Tema elastsus säilib temperatuuridel −60 kuni +250 °C.

Räniorgaanilist kautšukit tarvitatakse juhtmete ja kaablite kuumakindla isolatsiooni ning kõrgvaakuumitihendite valmistamiseks.

Küsimused.

1. Missuguseid aineid nimetatakse räniorgaanilisteks?
2. Kus tarvitatakse räniorgaanilisi ühendeid?
3. Missugused on räniorgaanilise kautšuki tähtsamad omadused?



Joon. 106. Polüstürooli molekulide jaotus molekulmassi järgi.

§ 154. Polümeeride üldised omadused. Polümeeride omadusi määratakse põhiliselt järgmiste karakteristikutega: molekulmass, molekuli ehitus ja molekulidevaheline vastastikune toime.

Polümeeride tehniliselt tähtsad omadused ilmnevad alates molekulmassist 10 000 ja rohkem. On olemas polümeere, mille molekulmass on suurusjärgus 10 000 000.

Polümeeride sünteesil moodustub erineva molekulmassiga molekulide segu. Sellepärast arvestatakse polümeeride iseloomustamisel molekulmassi keskmist väärtust. Joonisel 106 on toodud molekulide jaotus polüstüroolis molekulmasside järgi. Jooniselt on näha, et kõige rohkem molekule on ligikaudu keskmise molekulmassiga. Siiski on segus tunduv arv keskmisest suurema ja ka väiksema molekulmassiga molekule.

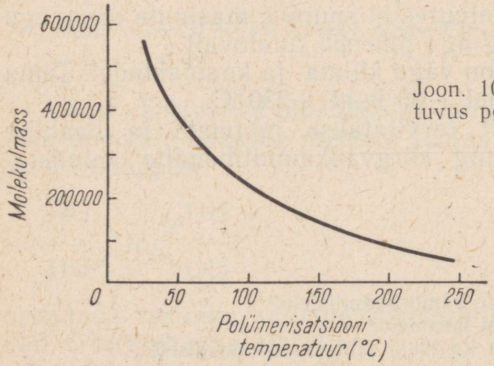
Polümeeri molekulmass sõltub monomeeri keemilistest omadustest ja ka polümerisatsiooni tingimustest (joon. 107).

Molekulide ehituse järgi liigitatakse polümeere *lineaar-* ja *võrkpolümeerideks*.

Lineaarpolümeeride monomeersed lülid seostuvad üksteisega ainult ühes suunas. Lineaarpolümeeri skemaatiline ehitus on järgmine:

... —A—A—A—A—A—A—A—A— ...

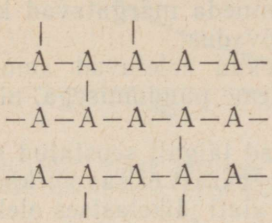
milles A tähistab monomeerset lüli.



Joon. 107. Polüstürooli molekulmassi sõltuvus polümerisatsiooni temperatuurist.

Lineaarpolümeerideks on vinüülpolümeerid (polüetüleen, polüpropüleen, polüvinüülkloriid ja teised), polüamiidpolümeerid (nailon, kaproon, önant), novolakkvaik.

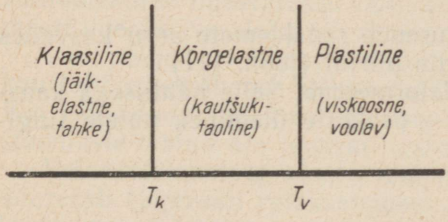
Võrkpolümeerides ühinevad monomeerid üksteisega kahe- või kolmedimensiooniliselt:



Võrkpolümeerideks on näiteks karbamiidformaldehüüdvaigud.

Tingituna suurest molekulmassist ei ole polümeerid lenduvad ega võimelised destilleeruma.

Lineaarpolümeerid on termoplastilised, võrkpolümeerid — termoreaktiivsed.



Joon. 108. Lineaarpolümeeri kolm olekut: Tk — klaasistumistemperatuur, Tv — voolavustemperatuur.

Lineaarpolümeeri tähtsaimaks iseärasuseks on võime temperatuuri muutumisel ühest olekust teise üle minna. Lineaarpolümeerid võivad tahkes olekus olla jäik-elastsed, meenutades klaasi. Sellist olekut nimetatakse *klaasiliseks*. Kuumutamisel muutuvad lineaarpolümeerid elastseteks nagu kautšuk. Seda olekut nimetatakse *kõrgelastseks*. Temperatuuri, mille puhul jahutatav polümeer muundub kõrgelastsest olekust tahkeks, nimetatakse *klaasistumistemperatuuriks*. Üleminekut kõrgelastsest olekust viskoosse voolamise olekusse iseloomustatakse *voolavustemperatuuriga* (joon. 108). Voolavus- ja klaasistumistemperatuuri mõjustab tugevasti molekulmass. Klaasistumis- ja voolavustemperatuur ei tähista teravat üleminekut, vaid on teatud temperatuurivahemik, milles toimub üleminek.

Mitmesuguseid lineaarpolümeere, millel on võrreldavad molekulmasside väärtused, võib eristada üksteisest klaasistumis- ja voolavustemperatuuride abil. Nähtus on seletatav erinevusega ahelate ehituses ja erineva vastastikuse mõjustusega nende vahel. Näiteks kautšukis on ahelad liikuvad ja nende vastastikune mõju väga nõrk. Sellepärast on kautšukil klaasistumistemperatuur madal ja

tavalisel temperatuuril esineb ta kõrgelastses olekus. Ahelate liikuvus polüamiidides on vesiniksidemete tõttu piiratud. See põhjustabki klaasistumistemperatuuri tõusu.

Polümeerid on reeglina amorfsed, seetõttu nimetataksegi neid sageli vaikudeks. Siiski võivad polümeeridel, mille ahelad on küllalt sümmeetrilised nagu polüetüleenil, ilmneda märgatavad kristalsed piirkonnad. See tõstab polümeeri kõvadust.

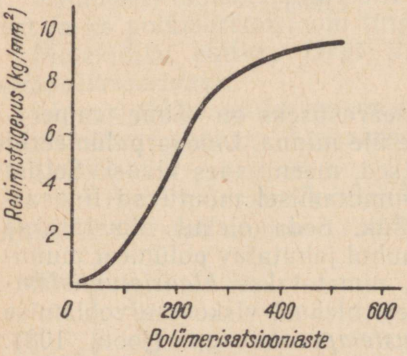
Lineaarpolümeeride mitmesugused olekud seletuvad amorfse struktuuriga ja ahelatevahelise tugeva sideme puudumisega, nii et ahelad võivad üksteise suhtes nihkuda.

Võrkpolümeeride molekulid moodustavad jäigalt seostatud skelette, mis ei ole võimelised migreeruma. Seepärast ei saa võrkpolümeerid ühest olekust teise üle minna ja on alati jäikelastses olekus. Nad lagunevad temperatuuri tunduval tõstmisel.

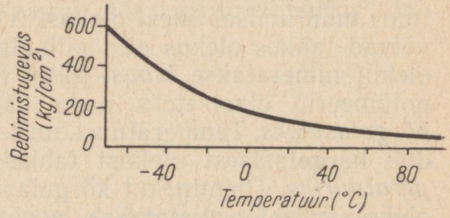
Polümeerid on moodustunud kovalentsete sidemete arvel ja on dielektrikud. Neil on väike soojusjuhtivus ja tihedus, kõrge mehaaniline tugevus, eriti rebimistugevus. Molekulmassi (polümerisatsiooniastme) suurenemisega suureneb lineaarpolümeeride rebimistugevus (joon. 109). Temperatuuri tõusuga rebimistugevus tavaliselt väheneb (joon. 110).

Võrkpolümeeride tugevus suureneb ristsidemete arvu kasvades molekuliahelate vahel, kuid kindla piirini (joon. 111).

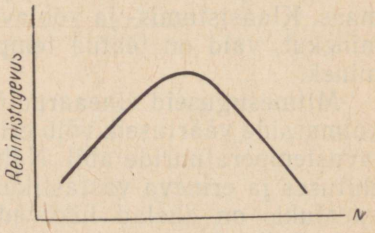
Välise jõu mõjul polümeer deformeerub. Selle nähtusega kaasneb sisestruktuuri muutumine — osakeste üleminek uutele tingi-



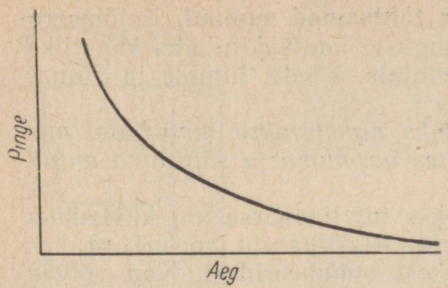
Joon. 109. Lineaarpolümeeri rebimistugevuse sõltuvus polümerisatsiooniastmest.



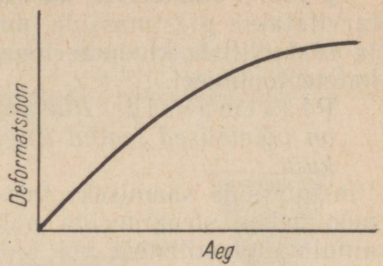
Joon. 110. Polüeteeni rebimistugevuse sõltuvus temperatuurist.



Joon. 111. Võrkpolümeeri rebimistugevuse muutus sõltuvalt ristsidemete arvust N molekuliahelate vahel.



Joon. 112. Pinge muutuse graafiline kujutis (püsiv deformatsioon).



Joon. 113. Deformatsiooni muutuse graafiline kujutis (püsiv pinge).

mustele vastavasse tasakaaluolekusse. Selline sisestruktuuri muutus ei toimu muidugi silmapilkselt. Et kõik osakesed paigutuksid vastavalt uutele tingimustele, on vajalik teatud ajavahemik. Osakeste üleminekuprotsessi uutele tingimustele vastavasse uude tasakaaluolekusse nimetatakse *relaksatsiooniks*; aega, mis kulub polümeeri uue püsiva oleku saavutamiseks — *relaksatsiooniajaks.*

Kui polümeeri kiiresti deformeerida ja hoida deformatsiooni konstantsena, väheneb selleks vajalik pinge aja jooksul (joon. 112). Kui rakendada polümeerile mingit kindlat pinget, siis deformatsiooniaste teatud aja jooksul suureneb (joon. 113).

Relaksatsiooniaeg oleneb temperatuurist: temperatuuri tõusuga suureneb tugevasti relaksatsiooni kiirus. Viimane on seotud osakeste soojusliikumise tugevnemisega ja relaksatsiooninähtuste mõju nõrgenemisega.

Relaksatsiooninähtus ei ole omane ainult kõrgmolekulaarsetele ühenditele, vaid ka paljudele teistele ainetele, kuid polümeeridel on relaksatsiooniaeg tunduvalt suurem. Seletuseks on mitmesuguste sidemete olemasolu ahelate vahel ja polümeeri makromolekulide väga suured mõõtmed.

Paljud polümeerid on läbipaistvad, lastes läbi peale nähtavate valguskiirte ka spektri ultravioletse osa kiiri.

Polümeerid alluvad õhuhapniku, valguse, kuumutamise ja teiste tegurite mõjul tavalistes säilitamis- ja ekspluateerimistingimustes keemilistele muundumistele, mis põhjustavad tunduvaid omaduste muutusi. Seda protsessi nimetatakse *polümeeride vananemiseks.*

Küsimused.

1. Mis määrab polümeeride omadused?
2. Kuidas erinevad polümeerid struktuurilt?
3. Iseloomustada lineaarpolümeeride kolme olekut. Defineerida klaasistumis- ja voolavustemperatuuri mõisteid.
4. Mida nimetatakse polümeeride vananemiseks?

§ 155. Polümeeride kasutamise tähtsamad suunad. Polümeere tarvitatakse plastmasside, mitmesuguste kautšukiliikide, kunstlike ja sünteetiliste kiudude, ioonivahetajate, kilede, liimide ja pinnakatete tootmisel.

Plastmassid. *Plastmassideks nimetatakse materjale, mis on võimelised teatud tingimustes vormuma ja säilitama antud kuju.*

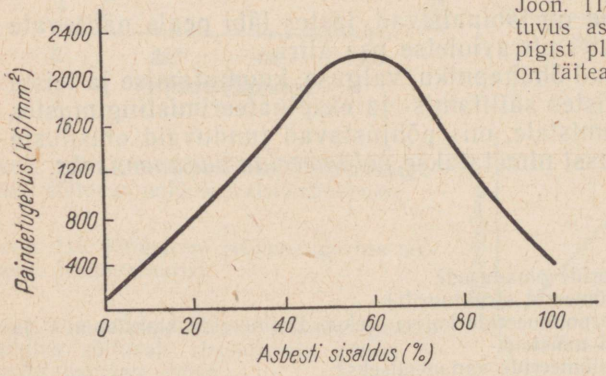
Plastmasside saamiseks tarvitatakse nii lineaarse kui ka kolmemõõtmelise struktuuriga polümeere. Plastmassid koosnevad kas ainult sünteetilistest või looduslikest polümeeridest. Nad võivad aga olla ka kompositsioonid, mille aluseks on polümeerid. Puhastest polümeeridest koosneva plastmassi näitena võib tuua orgaanilise klaasi — pleksiklaasi ehk polümetüülmetakrülaadi. Enamik plastmasse on siiski keeruka koostisega. Põhilised komponendid on järgmised.

Sideainena kasutatakse kõrgmolekulaarset ühendit, millel on omadus välisrõhu mõjul plastiliselt deformeeruda.

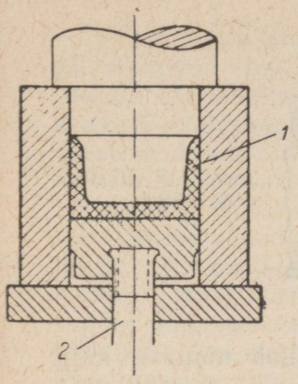
Täiteaine on materjal, mis reeglina tõstab toote mehaanilist tugevust. Täiteaine kasutamine vähendab polümeeri kulu ja muudab seega plastmasstoote odavamaks. Täiteainena kasutatakse puutuhka, talki, klaaskiudu, paberit, asbesti jne.

Täiteaine mõju põhjuseks on polümeeri molekulide ja täiteaine osakeste pinna vastastikune toime. Selline vastastikune toime viib polümeeri molekulide orienteerumisele, nende asendi korrapärasemaks muutumisele.

Polümeerse materjali antud omaduste ja ekspluatatsioonitingimuste jaoks on teatud optimaalne täiteainesisaldus. Joonisel 114 on toodud paindetugevuse sõltuvus asbesti — täiteaine — protsentuaalsest sisaldusest kivisöepigist saadud plastmassis. Plastmassi paindetugevus tõuseb tunduvalt asbestisisalduse suurenemisel kuni 60%-ni. Täiteainesisalduse edasisel suurenemisel materjali tugevus järsult langeb.

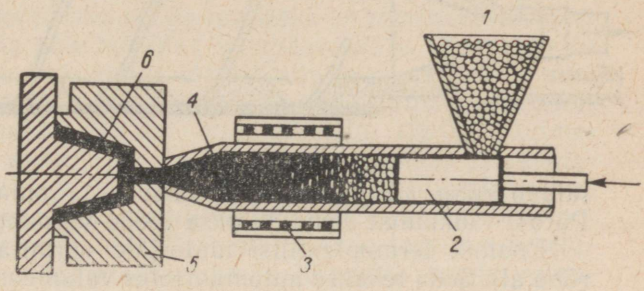


Joon. 114. Paindetugevuse sõltuvus asbestisisaldusest kivisöepigist plastmassides, kus asbest on täiteaineks.



Joon. 115. Pressvormi skeem: *1* — plastmassist ese, *2* — väljatõukaja.

Joon. 116. Plastmassist esemete valmistamine rõhu all valamise meetodil: *1* — punker presspulbriga, *2* — kolb, *3* — kütteelement, *4* — pehmenenud mass, *5* — pressvorm, *6* — ese.



Plastifikaator on aine, mis tõstab elastsust, vähendab haprust ja suurendab voolavust kõrgemal temperatuuril.

Plastifikaator muudab polümeeri klaasistumistemperatuuri madalamaks. Seda võib seletada järgmiselt. Klaasistumistemperatuur on seda kõrgem, mida tugevamad on vastastikused jõud polümeeri ahelmolekulide üksikute osade vahel. Plastifikaatori molekulid tungivad läbi polümeeriahelate lülide, suurendades vahemaad ja nõrgendades nendevahelist sidet. Selle tulemusena langeb klaasistumistemperatuur ja väheneb relaksatsiooniaeg.

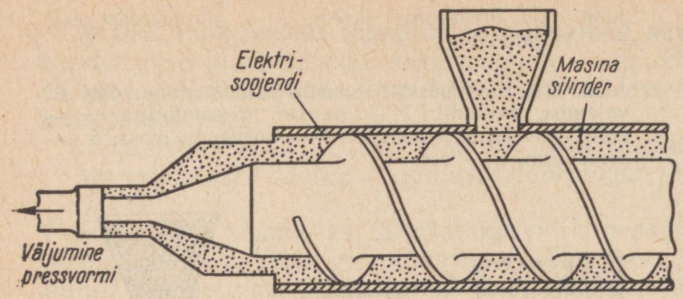
Plastifikaatori järkjärgulise aurumise võimalus on puuduseks. Plastifikaatori aurumisega on seotud polümeeri kõvaduse suurenemine ja elastsuse vähenemine.

Plastmassi koostisse kuuluvad ka teised komponendid, näiteks värvained.

Termoreaktiivsetest vaikudest plastmasse töödeldakse esemeteks erilistes metallist pressvormides. Pressvormideks on tavalised matriitsid (joon. 115), mille keskel asuva õõnsuse kuju vastab valmistatavatele esemetele. Kõik pressvormi sisemised vormivad detailid valmistatakse vastupidavatest, keemiliselt püsivatest terasemarkidest ja poleeritakse hoolikalt. Tavaliselt nad kroomitakse. Pressvorm ühendatakse erilise seadme abil pressiga. Kõige levinumateks on plastmasside tööstuses hüdraulilised pressid.

Pressitav materjal peenestatakse enne esemeteks töötlemist purustis ja sõelutakse läbi sõela. Seda protsessi nimetatakse *granuleerimiseks*. Väga sageli plastmassid eelnevalt tabletitakse. Tabletid või briketid sisaldavad täpse annuse pressmaterjali ja lihtsustavad ning kiirendavad tunduvalt toodete saamise tehnoloogilist protsessi. Tablettide valmistamiseks kasutatakse erilisi pressautomaate.

Pressmaterjal (pulber või tabletid) kuumutatakse enamikul juhtudel otse pressvormis viskoosse-voolava olekuni. See materjal



Joon. 117. Ekstruuderi skeem.

täidab rõhu all pressvormi õõnsuse ja omandab nõutava kuju. Pärast tahkumist eemaldatakse toode vormist.

Enamik termoplastilisi materjale vormitakse valamismeetodil rõhu all. Seda tehakse automaatsetes valamismasinates (joon. 116). Pressmaterjal satub punkrist õõnsasse silindrisse. Silindrit läbides kuumeneb materjal täieliku voolavuseni ja surutakse siis läbi kitsast avast pressvormi suletud õõnde. Pressvorm on jahtumise tõttu madalama temperatuuriga kui sisenev materjal, seetõttu tahkub ese kiiresti ning on kergesti eemaldatav pärast pressvormi avamist.

Termoplastiliste materjalide töötlemiseks kasutatakse pideva väljasurumise meetodit — *ekstrusiooni* — pritsimismasinas ehk ekstruuderis (joon. 117).

Plastmasside erigrupi moodustavad *vahtplastid* ehk *poorplastid.* Poorplastide saamiseks lisatakse kompositsiooni koostisse selliseid aineid, mis lagunevad polümeeri sulamistemperatuuril, eraldades gaase (näiteks süsinikdioksiidi). Moodustunud gaas vahustab sulanud polümeerimassi. Tahkumisel tekib poorse struktuuriga plastmass.

Poorplastid juhivad vähe soojust ja heli, on veekindlad, keemiliselt püsivad, heade mehaaniliste omadustega ja väga kerged. Nende tihedus on 10—15 korda väiksem korgi tihedusest.

Suure tähtsusega on kihilised plastmassid: *getinaks, tekstoliit, klaastekstoliit* ja *puitplastmassid.*

Getinaksi valmistamiseks pressitakse kuumalt paberit, mis on immutatud sünteetiliste vaikudega, näiteks termoreaktiivse fenoolformaldehüüdvaiguga. Getinaks on mehaaniliselt väga vastupidav, elastne, painduv ja heade elektriisolatsiooniliste omadustega.

Tekstoliiti valmistatakse puuvillasest riidest, mida immutatakse fenoolformaldehüüdvaiguga. Getinaksiga võrreldes on tal suurem vastupidavus hõõrdumisele.

Veelgi tugevam on klaastekstoliit, s. o. tekstoliit, mida saadakse klaasriide kasutamisel. Klaastekstoliit on terasest tugevam.

Ühekihilise vineeri, laastude või saepuru immutamisel vaiguga saadakse puitplastmassid. Need materjalid on ilusa välimusega, väga kõvad ja veekindlad.

Plastmassid on omandanud suure rahvamajandusliku tähtsuse ja osutuvad paljudel juhtudel asendamatuteks materjalideks. Metalli asendamine plastmassiga võimaldab tunduvalt lihtsustada esemete valmistamise tehnoloogilist protsessi. Mitmeastmeline detailide töötlemine asendub lihtsa pressimise või valamisega.

Üheks võimsamaks plastmasside tarbijaks on masinaehitustööstus. Ilma plastmassita pole mõeldav tänapäeva auto. Plastmasside tarvitamine vähendab auto massi, metallikulu ja suurendab kandejõudu. Ka lennuki- ja raketiehituses kasutatakse palju plastmasse. Näiteks reaktiivlennukis TU-104 on ligikaudu 120 000 mitmesugust polümeersest materjalist detaili. Elektrotehnikas ja raadiotööstuses kasutatakse plastmasse elektriisolatsioonimaterjalina. Plastmasside tarvitamine vähendab oluliselt elektrotehniliste toodete mõõtmeid ja massi. Sünteetiliste materjalide tarvitamine ehitustel alandab ehitustööde maksumust ja lühendab nende valmimise tähtaega.

Niisiis ei ole käesoleval ajal võimalik rahvamajandusharude tehniline progress ilma plastmassideta. See seletab partei ja valitsuse erilist tähelepanu selliste materjalide tootmise arendamisele.

K a u t š u k i d. Kautšukitaolised materjalid on väga elastsed, nende elastsus ületab kõikide teiste materjalide elastsuse. Kautšuki elastsus on seletatav sellega, et tema lineaarse ehitusega molekulid on tugevasti paindunud ja keerdunud, koormuse all aga venivad. Koormuse kõrvaldamisel lähevad nad endisesse olekusse tagasi.

Kautšuk muutub kõrgemal temperatuuril kleepuvaks, madalal temperatuuril aga väga rabedaks. Ta lahustub üsna kergesti süsivesinikes ja süsinikdisulfiidis.

Väikese vastupidavuse tõttu lahustitele ja eriti kõrgete ning madalate temperatuuride mõjule ei kasutata puhast kautšukit tehnilisel otstarbel. Kautšukit vulkaniseeritakse, s. t. lineaarpolümeer muudetakse võrkpolümeeriks. Kõige sagedamini tehakse seda väävli abil. Väävliga töödeldud kautšukit nimetatakse *vulkaniseeritud kautšukiks* ehk kummiks. Suure väävlisisaldusega vulkaniseeritud kautšukit nimetatakse *eboniidiks.*

Kummi valmistamisel lisatakse kautšukile peale väävli täiteaineid, värvaineid ja teisi lisandeid.

Vulkaniseerimise tagajärjel kaob plastilisus ja suureneb elastsus, mis ongi kummi kõige iseloomulikumaks ja hinnatavamaks omaduseks. Vulkaniseerimine tõstab kautšuki mehaanilist tugevust, muudab ta vastupidavamaks kulumisele, agressiivsete keskkondade, soojuse ja valguse toimele.

Erinevalt toorkautšukist ei lahustu kummi süsivesinikes ja nende derivaatides, vaid pundub neis.

Et saada kummit õhukeste ja väikeste toodete valmistamiseks, vulkaniseeritakse kautšukit väävli lahusega süsinikdisulfiidis või vääveldikloriidis.

Looduslik ja mõned sünteetilise kautšuki liigid võivad vulkaniseeruda γ-kiirte toimel. Sel juhul kulgeb vulkaniseerimine ilma väävlita ja tavalisel temperatuuril.

Vulkaniseeritud kautšukit kasutatakse auto-, lennuki- ja jalgratta välis- ning õhukummide tootmisel. Kummist valmistatakse elektriisolatsioonimaterjale, veorihmu, voolikuid, jalatseid jms.

Viimasel ajal on kõrvuti kummiga leidnud laialdast rakendust elastsed kautšukisarnased materjalid, mis on saadud selliste polümeeride nagu polüetüleen, polüisobutüleen, polüvinüülkloriid jt. alusel.

Kuumakindla elektriisolatsioonimaterjalina kasutatakse räniorgaanilist kautšukit, millel on orgaaniliste kautšukitega võrreldes suurem kuumakindlus, väiksem tundlikkus osooni, bensiini ja õlide suhtes.

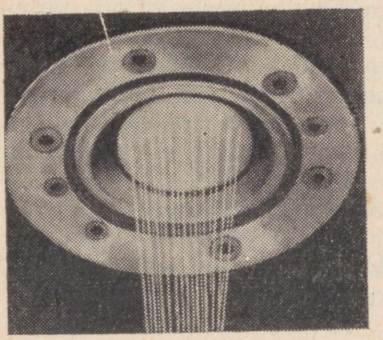
Tehis- ja sünteetilised kiud. Kiudaineid, mida saadakse looduslike kõrgmolekulaarsete ainete, peamiselt tselluloosi keemilisel ümbertöötamisel, nimetatakse *tehiskiududeks*, neid aga, mida valmistatakse spetsiaalselt sünteesitavatest polümeeridest — *sünteetilisteks kiududeks*. Tehiskiudude ja sünteetiliste kiudude üldnimetuseks on *keemiline kiud*.

Keemilise kiu valmistamiseks kasutatakse suure molekulmassiga polümeere, mis lahustuvad kättesaadavates lahustites (või sulavad lagunemata). Kasutatavad on kõrgmolekulaarsed ühendid lineaarse niiditaolise struktuuriga, üksteise suhtes paralleelselt ja tihedalt paiknevate molekulidega.

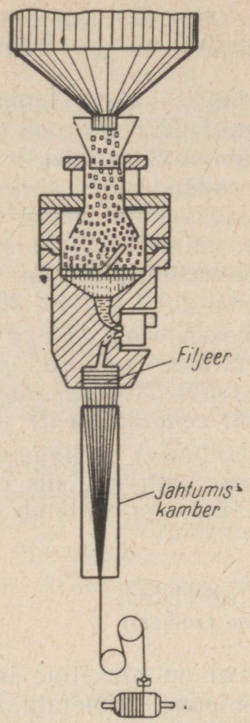
Kiudude struktuuriühikuks ei ole üksikud makromolekulid, vaid makromolekulide kimbud ehk pakid. See tähendab, et kiud on makromolekulide kimpude kogum. Selline struktuur annab kiududele vajaliku painduvuse ja tugevuse.

Keemilise kiu valmistamine koosneb kolmest staadiumist: a) kontsentreeritud viskoosse lahuse või sulatise valmistamine, b) kiu vormimine lahusest või sulatisest, c) korrutamine ja moodustunud niidi viimistlemine.

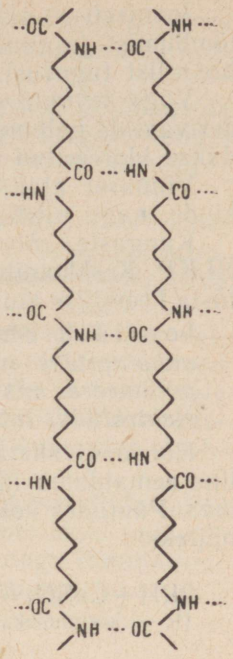
Keemilise kiu vormimise printsiip on järgmine. Viskoosne loo-



Joon. 118. Kiu väljumine filjeerist.



Joon. 119. Skeem polüamiidkiu saamiseks granuleeritud polümeerist.



Joon. 120. Kaprooniahelatevaheliste vesiniksidemete skeem.

dusliku või sünteetilise kõrgpolümeeri kontsentreeritud lahus või sulatatud mass surutakse läbi filjeeri avade (väike metallketas, mille põhja on puuritud avad). Filjeeri avadest (joon. 118) väljuvad peened lahuse- või sulatisejoad moodustavad pärast koagulatsiooni või tahkumist pika niidi, mis keritakse pöörlevale silindrile (värtnale, joon. 119).

Niit koosneb väga paljudest elementaarkiududest, mis korrutatakse kiu edasisel töötlemisel.

Tehiskiududest on kõige levinum *viskooskiud*, mis on seletatav tooraine kättesaadavuse ja odavusega. Tänapäeval on siiski hakanud kiiresti arenema *atsetaatkiutööstus*. Atsetaatkiud ületab viskooskiu elastsuselt ja tugevuselt.

Sünteetilistest kiududest on suurima tähtsusega *polüamiidkiud:* kaproon, nailon ja önant.

Polüamiidvaikudel on omadus sulada ilma lagunemata, sellepärast vormitakse niidid sulatatud polümeerist. Tugevuse, elastsuse, kulumiskindluse ja kortsumatuse poolest ületavad polüamiidkiud nii loodusliku kui ka tehiskiu. Polüamiidkiu tugevus on põhiliselt seletatav vesiniksidemete esinemisega NH-rühma vesiniku ja CO-rühma hapniku vahel. Joonisel 120 on kaprooni skemaatilises valemis süsivesinikjäägid kujutatud siksakjoonena.

Jooniselt on näha, et vesiniksidemed tugevdavad ahelatevahelist tõmbumist ja suurendavad sellega polümeersete materjalide mehaanilist tugevust.

Väga levinud on kiud, mida valmistatakse mõningate eteeni derivaatide polümeeridest. Näitena võib tuua kloriinkiu, mida saadakse kloreeritud polüvinüülkloriidist.

Viimasel ajal on saadud uusi kõrgekvaliteedilisi sünteetilisi kiude, nagu nitroon, lavsaan ja teised.

Kangaste, rõivaste, jalatsite tootmise laiendamiseks otsustas NLKP Keskkomitee detsembripleenum (1963. a.) aastaks 1970 tõsta keemilise kiu toodangut 1 miljoni 350 tuhande tonnini.

Ioniidid ehk ioonivahetajad. *Ioniitideks ehk ioonivahetajateks nimetatakse tahkeid, praktiliselt lahustumatuid polümeere, mis on võimelised vahetama neis sisalduvaid ioone elektrolüüdi lahusest eemaldatavate ioonidega.*

Kui ioonivahetaja polümeer on happelise iseloomuga ja võimeline eemaldama lahusest katioone, siis nimetatakse teda *kationiidiks*. Puutudes kokku lahusega, vahetab kationiit sellega katioone, näiteks:

$$2RH + CaSO_4 = R_2Ca + H_2SO_4$$

(R — kõrgmolekulaarne radikaal)

Ioonivahetajat, millel on aluseline iseloom ja seetõttu võime vahetada lahusega anioone, nimetatakse *anioniidiks*. Anioniidi ioonivahetusreaktsiooni võib väljendada skeemiga

$$ROH + HCl = RCl + H_2O$$

Tarvitatud ioniidid regenereeritakse. Pärast seda on nad uuesti töökõlblikud.

Ioniite tarvitatakse lahjendatud lahuste kontsentreerimiseks, väärtuslike lahustunud ainete eraldamiseks, lahustest soovimatute lisandite eemaldamiseks, mitmesuguste metallide soolade segude lahutamiseks. Seda meetodit kasutatakse laialdaselt aurukatelde toitevee demineraliseerimiseks.

Kiled. *Kiledeks nimetatakse õhukesi ja painduvaid siledapinnalisi materjale.*

Kilesid saadakse tselluloosi keemilise töötlemise produktidest, samuti mitmesugustest sünteetilistest materjalidest (polüetüleen, polüpropüleen, polüstürool, polüvinüülkloriid jt.).

Sünteetilised kiled on väärtuslike omadustega. Nad võivad olla vastupidavad ja elastsed, läbipaistvad ja gaasikindlad. Küllalt tähtsaks kilede omaduseks on termiline keevitatavus ja liimitavus.

Kiled leiavad järjest laialdasemat rakendamist raske- ja kergetööstuses, põllumajanduses, transpordis, ehitustehnikas ja teistes rahvamajandusharudes.

Liimid ja pinnakatted. *Liimid on orgaaniliste kõrgmolekulaarsete ainete lahused või sulatised, mida kasutatakse mitmesuguste materjalide ühendamiseks.*

Sünteetilised liimid valmistatakse mitmesuguste polümeeride alusel. Polümeeri valik määratakse lahustuvusega kergesti lenduvates lahustites, püsivusega ümbritsevas keskkonnas, adhesiooniga, s. t. külgekleepuvusega liimitavale materjalile.

Kõige levinumad on fenoolformaldehüüd- ja karbamiidformaldehüüdvaikudest liimid. Neid tarvitatakse laeva- ja lennukiehituses, vineeri tootmisel, plastmasside, metallide ja teiste materjalide liimimisel.

Nende polümeeride kleepevõime põhineb järgmisel. Liimi valmistamiseks kasutatava polümeeri saamisel ei kulge reaktsioon lõpuni. Pärast liimi kandmist ühendatavale pinnale ja liimitavate detailide mehaanilist ühendamist toimub termoreaktiivse liimi edasine kondensatsioon. Selle tulemusena moodustub ruumiline struktuur ja liim omandab kõrge mehaanilise tugevuse.

Viimasel ajal kasutatakse polümeere laialdaselt metallide kaitsmiseks korrosiooni eest. Kõige sagedamini kasutatakse polüetüleeni, polüvinüülkloriidi jt. Pinnakatete puhul on nagu liimide juureski väga oluline polümeeri adhesioon metallipinnaga.

Küsimused.

1. Millised komponendid kuuluvad liitplastmasside koostisse?
2. Mis on vahtplastid? Missugused on nende omadused?
3. Mis on a) getinaks, b) tekstoliit? Nimetada nende tähtsamad omadused.
4. Milles seisneb vulkaniseerimisprotsessi olemus?
5. Milliseid kiude nimetatakse a) tehiskiududeks, b) sünteetilisteks kiududeks?
6. Mis on ioniidid? Missuguseid ioonivahetajaid nimetatakse a) kationiitideks, b) anioniitideks?

XX PEATÜKK

KÜTUSED

§ 156. Kütuste põhiliigid. Tahkekütus. Kütusteks nimetatakse aineid, mis õhuhapnikuga reageerides eraldavad palju soojusenergiat. Tuntakse tahkeid, vedelaid ja gaasilisi kütuseid. Tahkekütuste liikideks on kaevandatav süsi, turvas, puit ja põlevkivi.

Kaevandatav süsi on tekkinud taimsete organismide muundumisel õhu juurdepääsuta. See muundumine, millega kaasneb vesiniku ja hapniku kadu, põhjustab süsinikusisalduse märgatavat kasvu. Kõigist söeliikidest kõige süsinikurikkam on antratsiit, mis sisaldab keskmiselt 96% süsinikku. Teised kivisöe liigid sisaldavad süsinikku vähem — 80—91%. Veel vähem süsinikku sisaldab pruunsüsi — umbes 72%.

Turvas on taimsete kiudude muundumise kõige nooremaks produktiks. Turbas on süsinikusisaldus ligikaudu 57%.

Taimsete jääkide söestumine on pikaldane protsess, mis kulgeb kahes suunas. Samaaegselt taimsete kudede lagunemisega toimub mitmesuguste keeruka struktuuriga ühendite süntees. Need ühendid jäävad kaevandatava tahkekütuse koostisse. Kaevandatava söe moodustumise staadiumid on:

turvas → pruunsüsi → kivisüsi → antratsiit.

Puit sisaldab keskmiselt 50% süsinikku. Tänapäeval kaotab puit kütusena oma tähtsuse. Puit on tähtis tooraine keemiatööstuses ja teistes rahvamajandusharudes. Puidust saadakse tärpentini ja piiritust. Puitu tarvitatakse paberi, kunstkiu ja plastmasside tootmisel.

Põlevkivi on kivim, mis koosneb põhiliselt loomse ja taimse päritoluga orgaanilistest ainetest ja mineraalsetest ühenditest (lubjakivi, savi). Põlevkivi moodustav orgaaniline materjal kogunes pidevalt veekogude põhja, saastus mineraalainetega ja allus lagunemisprotsessile peaaegu täielikus hapnikupuuduses. Järgnevalt toimus settekivimitega kattumine, mis viis põlevkivilademete moodustumisele. Põlevkivi orgaaniline osa[1] sisaldab 56—82%

[1] Põlevkivi orgaanilist osa nimetatakse kerogeeniks. *Tõlk.*

süsinikku, 5,8—11,5% vesinikku, aga ka lämmastikku, väävlit ja hapnikku.

NSV Liit on põlevkivi tootmisel esikohal maailmas. Ulatuslikum kaevandamine toimub Eesti NSV-s ja Leningradi oblastis.

Kütuse kvaliteedi hindamisel on suure tähtsusega *kütteväärtus*, s. t. soojushulk kilokalorites, mis eraldub 1 kg kütuse täielikul põlemisel.[1] Kütusevarude arvestamiseks on kasutusele võetud tingkütuse mõiste. Tingkütuse kütteväärtuseks arvestatakse 7000 kcal/kg, see vastab ligikaudu kivisöe kütteväärtusele.[2] Tingkütuse mõistet kasutatakse ka mitmesuguste kütuseliikide hulkade võrdlemisel. Näiteks 1000 kg puitu kütteväärtusega 2500 kcal on samaväärne 357 kg tingkütusega:

$$\frac{1000 \cdot 2500}{7000} = 357$$

Kütuse kütteväärtus oleneb peamiselt keemilisest koostisest. Mida suurem on süsiniku ja vesiniku sisaldus kütuses, seda kõrgem on kütteväärtus. Kõrge kütteväärtusega on kivisüsi:

8100—8700 kcal/kg (34—36 MJ/kg)

Tahkekütust kasutatakse kas otseselt või töödeldakse koksistamise, gaasistamise jne. teel. Igasuguse tahkekütuse kuumutamisel õhu juurdepääsuta toimub lagunemisprotsess, mida nimetatakse *utmiseks*. Kivisöe utmisel (900 °C ja kõrgemal temperatuuril) saadakse a) põlevad gaasid, b) kivisöetõrv, mis koosneb mitmesuguste orgaaniliste ainete segust ja on suure tähtsusega keemiatööstusele, c) ammoniaaki sisaldav uttevesi, mida kasutatakse väetiste tootmiseks, d) 96—97% süsinikku sisaldav koks, mida kasutatakse peamiselt metallurgias.

Küsimused.

1. Mida nimetatakse kütuseks?
2. Mis on utmine? Millised on kivisöe utmisproduktid?
3. Mida nimetatakse kütuse kütteväärtuseks?

§ 157. Vedelkütus. Ainsaks looduslikuks vedelkütuseks on nafta. Naftavarude poolest on Nõukogude Liit esikohal maailmas.

Tänapäeval arvatakse, et nafta tekkis möödunud aegade veekogude lihtsamate elusorganismide jäänustest. Pika aja vältel lagunesid jäänused õhu juurdepääsuta, muutudes naftaks. Nafta

---

[1] Kütteväärtuse ühikuks rahvusvahelises ühikute süsteemis (SI) on võetud sellise kütuse kütteväärtus, mille 1 kg täielikul põlemisel eraldub 1 džaul soojust.

[2] Tingkütuse kütteväärtus rahvusvahelise süsteemi ühikutes (SI):

$$7000 \cdot \frac{4{,}1886 \cdot 10^3 \text{ J}}{\text{kg}} = 29{,}3 \cdot 10^6 \text{ J/kg} = 29{,}3 \text{ MJ/kg}$$

on keeruka koostisega segu, mis koosneb peamiselt süsivesinikest. Nafta sisaldab 83—86% süsinikku, 11—14% vesinikku ja umbes 3% teisi elemente.

Nafta on kõrgekaloriline kütus. Tema küttevääртus on ligikaudu 10 500 kcal/kg (44 MJ/kg). Fraktsioneeriva destillatsiooniga saadakse naftast mootorikütust, määrdeõlisid ja mitmesuguseid keemiaprodukte.

Temperatuuril kuni 150 °C keevat nafta fraktsiooni nimetatakse bensiiniks. Edasise fraktsioneeriva destillatsiooniga saadakse mitmesuguseid bensiinisorte, mida kasutatakse sisepõlemismootorite kütusena. Temperatuuril 150—300 °C destilleerub naftast petrooleum, mida kasutatakse traktorimootorite kütusena. Keemistemperatuuriga üle 300 °C destilleeruvad solaarõlid.

Nafta jääk, mis ei destilleeru ilma lagunemiseta, on viskoosne must vedelik — masuut. Masuuti tarvitatakse kütusena, põhiliselt destilleeritakse aga teda vaakuumis.

Mõningatest naftaliikidest saadakse tahkete süsivesinike segu (parafiin). Nafta töötlemise jäägiks on viskoosne, peaaegu tahke must mass, mida nimetatakse gudrooniks. Gudrooni kasutatakse teede sillutamiseks.

Auto- ja lennukitranspordi kiire arenguga on bensiinivajadus tugevasti suurenenud. Bensiini saagise suurendamiseks kasutatakse nafta *krakkimist*, s. t. naftat (või kõrge keemistemperatuuriga fraktsiooni) kuumutatakse temperatuuril 400—550 °C ja rõhul 7—35 atm (700—3500 kN/m²). Nendes tingimustes lagunevad süsivesinikud väiksema molekulmassiga süsivesinikeks, millel on madalam keemistemperatuur.

Krakkimisel võib saada naftast 45—48% bensiini. Krakitakse ka katalüsaatori manulusel. Siis tekib kõrgema kvaliteediga bensiin, mida tarvitatakse lennukikütusena.

Krakkimisel saadakse peale bensiini ja teiste vedelate produktide ka gaase: metaani, etaani, propaani, propeeni, samuti butaani ja buteeni koos nende isomeeridega. Neid gaase võib kasutada kütusena, kuid kasulikum on naftatöötlemisgaase tarvitada tooraainena orgaanilise sünteesi tööstuses.

Kogu maailma naftavarud on kaevandatava tahkekütusega võrreldes küllaltki piiratud. Sellepärast on suure tähtsusega mootorikütuse saamine kaevandatava tahkekütuse töötlemisel ja süsivesinike sünteesil süsinikoksiidist ja vesinikust.

Kaevandatav süsi on keerulistest orgaanilistest ühenditest koosnev segu. Kui kuumutada peenestatud sütt koos õliga vesiniku atmosfääris katalüsaatori (raud, nikkel) juuresolekul, mis soodustab vesinikuga ühinemist, moodustuvad vedelad küllastunud süsivesinikud. See protsess, mida nimetatakse destruktiivseks hüdrogeenimiseks, viiakse läbi temperatuuril 450—500 °C ja rõhul 200—700 atm (20—70 MN/m²). Söe destruktiivse hüdrogeenimisega saadakse bensiini ja mitmesuguseid õlisid.

Kunstlikku vedelkütust sünteesitakse süsinikoksiidist ja vesinikust temperatuuril 200 °C katalüsaatori manulusel (nikkel- ja koobaltoksiid):

$$n\mathrm{CO} + (2n+1)\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O}$$

Nii saadakse tööstuses sünteetilist bensiini — mitmesuguste süsivesinike segu.

Kaasaegsed sisepõlemismootorid töötavad kütuseaurude kõrge kompressiooni tingimustes. Mida kõrgem on põleva segu kompressiooniaste, seda suurem on mootori võimsus ja kasutegur. Mootori võimsuse tõstmiseks vajalikku kompressiooniastme suurendamist piirab *detonatsioon*. Detonatsiooni olemus seisneb selles, et teatud kompressiooniastmel toimub mootorikütuse normaalse põlemise asemel põleva segu plahvatus, mis kulgeb erakordselt suure kiirusega. Selle tulemusena hakkab mootor «kloppima» ja tema võimsus väheneb.

Et vältida sisepõlemismootorites detonatsiooni ja sellega suurendada kompressiooniastet, lisatakse kütusele *antidetonaatoriteks* nimetatavaid aineid. Kõige sagedamini kasutatav antidetonaator — tetraetüülplii $\mathrm{Pb(C_2H_5)_4}$ — on raske mürgine vedelik.

Küsimused.

1. Mis on nafta?
2. Missugused produktid saadakse nafta fraktsioneerival destillatsioonil?
3. Mis on nafta krakkimine? Missugused produktid moodustuvad selles protsessis?
4. Kuidas saadakse tööstuses sünteetilist bensiini?
5. Missuguseid aineid nimetatakse antidetonaatoriteks?

§ 158. Gaaskütus. Rahvamajanduses tarvitatakse laialdaselt gaaskütust. Gaas on kõige mugavam ja odavam kütuseliik. Gaasi saab juhtida torude kaudu suurtesse kaugustesse. Gaas põleb ühtlaselt ja täielikult, ei jäta tuhka, ei eralda tahma ega nõge. Gaasi põlemisprotsess on kergesti reguleeritav.

Gaaskütuse küttevääртust iseloomustatakse soojushulgaga, mis eraldub ühe kuupmeetri gaasi põlemisel. Saraatovi gaasi küttevääртus on näiteks ligikaudu 8500 kcal/m³ (35,6 MJ/m³).

Gaaskütuse tähtsamad liigid on järgmised: *looduslik, generaatori-, vee-* ja *koksigaas*.

Looduslik gaas koosneb peamiselt metaanist. 1947. a. võeti ekspluatatsiooni Saraatov—Moskva gaasijuhe. Ukraina pealinn Kiiev saab gaasi Dašavast (Ees-Karpaatia). Dašava—Kiievi magistraali jätkuks on gaasijuhe Kiiev—Brjansk—Moskva. Rikkalik loodusliku gaasi leiukoht on Stavropoli krais. See gaas jõuab Moskvasse 1310 km pikkuse gaasitorustiku kaudu. Hiljuti avastati gaasirikas piirkond Buhhaara läheduses. Esialgse hinnangu järgi ületavad selle piirkonna gaasivarud 400 miljardit kuupmeetrit. Gaasijuhe

Buhhaara—Uraal on kõige pikem maailmas. Hiiglaleiukohad on avastatud Jakuutias. Nende võimsust hinnatakse triljonile kuupmeetrile. Viimasel ajal omandab järjest suurema tähtsuse Šebalinski leiukoht Ukrainas. Loodusliku gaasi varusid on avastatud Turkmeenias, Tadžikistanis, Kirgiisias ja Nõukogude Liidu teistes kohtades.

Looduslik gaas ei ole ainult kütus, vaid ka väärtuslik keemiline tooraine.

Generaatorigaasi saadakse erilistes generaatoriteks nimetatavates ahjudes. Läbi hõõguva söekihi puhutakse õhku. Generaatori alumises osas tekib süsinikdioksiid:

$$C + O_2 = CO_2$$

Läbides hõõguvat söekihti, redutseerub see süsinikoksiidini:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

C ja CO_2 vaheline reaktsioon on pöörduv, sellepärast toimub peale CO moodustumise ka tema lagunemine, kusjuures tekivad C ja CO_2. Temperatuuril üle 1000 °C on tasakaal tugevasti nihutatud paremale ja CO_2 muundub peaaegu täielikult süsinikoksiidiks.

Generaatorigaasi koostis sõltub gaasistatava kütuse liigist ja protsessi kulgemise tingimustest. Generaatorigaas sisaldab keskmiselt 33,5 mahuprotsenti põlevat komponenti — süsinikoksiidi. Peale selle sisaldab ta mittepõlevaid lisandeid, peamiselt õhulämmastikku. Generaatorigaasi kütteväärtus ulatub 1100 kcal/m³ (4,6 MJ/m³).

Väärtuslikumaks gaaskütuseks on kahe põleva gaasi, süsinikoksiidi ja vesiniku segu. Veegaasi kütteväärtus on 2800 kcal/m³ (11,7 MJ/m³). Veegaasi saadakse veeauru juhtimisel läbi hõõguva söekihi:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Veegaasi moodustumisega kaasneb soojuse neeldumine, mistõttu süsi jahtub. Et süsi püsiks hõõguvana, vaheldatakse veeauru läbijuhtimist õhu puhumisega.

Kui läbi hõõguva söekihi juhtida samaaegselt õhku ja veeauru, saadakse *segagaas* kütteväärtusega umbes 1300 kcal/m³ (5,4 MJ/m³).

Koksigaas moodustub kivisöe utmisel. Koksigaas on mitmesuguste gaaside segu. Põhilisteks komponentideks on vesinik (57 mahu-%) ja metaan (22,5 mahu-%). Kütteväärtus on 4000 kcal/m³ (16,7 MJ/m³). NSV Liidus on juurutatud kõrgekalorilise gaasi tootmine madalasordilisest tahkekütusest pidevalt töötavais kamberahjudes. Seda meetodit kasutatakse gaasi saamisel põlevkivist, mida kaevandatakse Eesti NSV-s.

Põhiliseks tooraineks kunstliku gaasi saamisel on tahkekütus. Kuid gaasi võib saada ka vedelkütusest. Vedelkütuse krakkimisel kõrgel temperatuuril saadakse gaas, mille küttevääartus on 8000 kuni 10 000 kcal/m³ (33,5 kuni 42 MJ/m³).

Küsimused.

1. Nimetada tähtsamad gaaskütuse liigid.
2. Millised on gaaskütuse saamise viisid?
3. Missugune süsivesinik on loodusliku gaasi põhikoostisosa?

Keemiliste elementide nimetused

Järjenumber	Element	Sümbol	Avastamisaasta	Elemendi nimetuse või sümboli päritolu
1.	Vesinik	H	1766	*Hydor* (kreeka) — vesi, *gennao* (kreeka) sünnitan
2.	Heelium	He	1895	*Helios* (kreeka) — Päike
3.	Liitium	Li	1817	*Lithos* (kreeka) — kivi
4.	Berüllium	Be	1828	Mineraal *berülli* nimetusest
5.	Boor	B	1808	Ühendi *booraks* nimetusest
6.	Süsinik	C	vanast ajast	Sümbol elemendi nimetusest — *carboneum* (ladina)
7.	Lämmastik	N	1722	Sümbol elemendi nimetusest — *nitrogenium* (ladina)
8.	Hapnik	O	1774	*Oxyc* (kreeka) — hapu, *gennao* (kreeka) — sünnitan
9.	Fluor	F	1886	*Fluere* (ladina) — voolama
10.	Neoon	Ne	1896	*Neos* (kreeka) — uus
11.	Naatrium	Na	1807	*Natron* — merevetikate tuhk
12.	Magneesium	Mg	1830	*Magnesia lithos* (kreeka) — magneesia kivi, mineraali nimetus
13.	Alumiinium	Al	1825	*Alumen* (ladina) — maarjad
14.	Räni	Si	1823	*Silics* (ladina) — ränikivi
15.	Fosfor	P	1674	*Phos* (kreeka) — valgus, *fero* — kannan
16.	Väävel	S	vanast ajast	Sümbol elemendi nimetusest — *sulfur* (ladina)
17.	Kloor	Cl	1774	*Chloros* (kreeka) — kollakas-roheline
18.	Argoon	Ar	1894	*Argos* (kreeka) — laisk, tegevusetu
19.	Kaalium	K	1807	*Al kali* (araabia) — taime tuhk
20.	Kaltsium	Ca	1808	*Calcis* (ladina) — lubi
21.	Skandium	Sc	1879	*Skandinaavia* auks
22.	Titaan	Ti	1789	Kreeka mütoloogia kangelase *Titanose* järgi
23.	Vanaadium	V	1831	Vana-Skandinaavia õnnejumalanna *Vanadise* järgi
24.	Kroom	Cr	1797	*Chroma* (kreeka) — värv
25.	Mangaan	Mn	1774	*Manganese* (itaalia) — moonutatud *magnesius* (ladina) — magneesium
26.	Raud	Fe	vanast ajast	Ferrum sõnast *firmus* (ladina) — kindlus
27.	Koobalt	Co	1733	*Kobold* (saksa) — maa-alune paha vaim
28.	Nikkel	Ni	1751	*Kupfernickel* (saksa) — maaginimetus
29.	Vask	Cu	vanast ajast	Cuprum (ladina) — Küprose saare nimetusest (*Cyprus*)
30.	Tsink	Zn	XV s.	Sümbol elemendi nimetusest — *zincum* (ladina)
31.	Gallium	Ga	1875	Prantsusmaa auks (*Gallia* — Prantsusmaa nimetus keskajal)
32.	Germaanium	Ge	1886	Saksamaa (*Germania*) auks

Järje-number	Element	Sümbol	Avas-tamis-aasta	Elemendi nimetuse või sümboli päritolu
33.	Arseen	As	1260	Arsenikum (ladina) — sõnast *arsenikon* (kreeka) — kollane värv
34.	Seleen	Se	1817	*Selene* (kreeka) — Kuu
35.	Broom	Br	1826	*Bromos* (kreeka) — hais
36.	Krüptoon	Kr	1898	*Kryptos* (kreeka) — peidetud, varjatud
37.	Rubiidium	Rb	1861	*Rubidus* (ladina) — tumepunane
38.	Strontsium	Sr	1808	Mineraali *strontsianiit* nimetusest
39.	Ütrium	Y	1828	Esimene pool sõnast *Ytterby* (koht Rootsis)
40.	Tsirkoonium	Zr	1825	Mineraal *tsirkooni* järgi
41.	Nioobium	Nb	1801	Tantali tütre *Niobe* järgi (kreeka mütoloogiast)
42.	Molübdeen	Mo	1781	*Molybdos* (kreeka) — mustad mineraalid
43.	Tehneetsium	Tc	1937	*Technetos* (kreeka) — kunstlikult saadud
44.	Ruteenium	Ru	1844	Venemaa — *Ruthenia* (ladina) — auks
45.	Roodium	Rh	1803	*Rhodon* (kreeka) — roosa
46.	Pallaadium	Pd	1803	Asteroidi *Pallas* järgi
47.	Hõbe	Ag	vanast ajast	*Argenta* (sanskriti) — *argentum* (ladina) hele, valge
48.	Kaadmium	Cd	1817	Galmei=*cadmeia* (kreeka) — vana-aegne tsingimaagi nimetus
49.	Indium	In	1863	*Indigosinisest* joonest spektris
50.	Tina	Sn	vanast ajast	*Sthas* (sanskriti) — *stannum* (ladina) — kõva, vastupidav
51.	Antimon	Sb	XV s.	Sümbol elemendi nimetusest — *stibium* (ladina)
52.	Telluur	Te	1782	*Tellus* (ladina) — Maa
53.	Jood	I	1811	*Ioeides* (kreeka) — kannikeselilla
54.	Ksenoon	Xe	1898	*Xenos* (kreeka) — võõras
55.	Tseesium	Cs	1861	*Caesies* (ladina) — helesinine
56.	Baarium	Ba	1808	*Baris* (kreeka) — raske
57.	Lantaan	La	1839	*Lanthanein* (kreeka) — peidetud
58.	Tseerium	Ce	1825	Asteroidi *Ceres* nimetusest
59.	Praseodüüm	Pr	1885	*Prasios* (kreeka) — roheline, *didimos* (kreeka) — kaksikud
60.	Neodüüm	Nd	1885	*Neo* (kreeka) — uus, *didimois* (kreeka) kaksikud
61.	Promeetium	Pm	1939	*Prometheus* — kreeka mütoloogia titaan
62.	Samaarium	Sm	1879	Mineraal *samarskiit* nimetusest (vene inseneri *Samarski* auks)
63.	Euroopium	Eu	1901	*Euroopa* auks
64.	Gadoliinium	Gd	1880	Soome keemiku *I. Gadolini* auks
65.	Terbium	Tb	1886	*Ytterby* rajooni auks (Rootsis)
66.	Düsproosium	Dy	1886	*Dysprositos* (kreeka) — kitsi, raskesti kättesaadav
67.	Holmium	Ho	1886	Stokholmi auks, vana nimetus Holmia

Järjenumber	Element	Sümbol	Avastamisaasta	Elemendi nimetuse või sümboli päritolu
68.	Erbium	Er	1843	*Ytterby* rajooni auks (Rootsis)
69.	Tuulium	Tu	1879	*Thule* järgi (vana nimetus Skandinaavia põhjaosale)
70.	Üterbium	Yb	1878	*Ytterby* rajooni auks (Rootsis)
71.	Luteetsium	Lu	1908	*Lutetia* (Pariisi vana nimetus)
72.	Hafnium	Hf	1923	*Hafnia* — Kopenhaageni vanast nimetusest
73.	Tantaal	Ta	1802	*Tantaluse,* Nioobe isa järgi — kreeka mütoloogia
74.	Volfram	W	1783	*Wolf* (saksa) — hunt, *Rahn* — vaht
75.	Reenium	Re	1925	*Reini* provintsi (Saksamaal) auks
76.	Osmium	Os	1804	*Osme* (kreeka) — hais
77.	Iriidium	Ir	1804	*Iridius* (kreeka) — vikerkaar
78.	Plaatina	Pt	XVI s.	*Platina* (hispaania) — vähendav vorm sõnast hõbe
79.	Kuld	Au	vanast ajast	*Aurum* (ladina) — tuletis sõnast *aurora* — koit
80.	Elavhõbe	Hg	vanast ajast	*Hydrargyrum* (ladina) — *hydor* (kreeka) — vesi, *argyrion* (kreeka) — hõbe
81.	Tallium	Tl	1861	*Thallos* (kreeka) — roheline oks
82.	Plii	Pb	vanast ajast	Sümbol elemendi nimetusest — *plumbum* (ladina)
83.	Vismut	Bi	XV s.	*Weismut* — valge aine
84.	Poloonium	Po	1898	Marie Curie' kodumaa — Poola (*Polonia*) auks
85.	Astaat	At	1940	*Astatos* (kreeka) — mittepüsiv
86.	Radoon	Rn	1900	Element *raadiumi* nimetusest
87.	Frantsium	Fr	1946	*Prantsusmaa* auks
88.	Raadium	Ra	1898	*Radius* (ladina) — kiir
89.	Aktiinium	Ac	1898	*Aktis* (kreeka) — kiir
90.	Toorium	Th	1828	*Thor* — vana-skandinaavia sõjajumal
91.	Protaktiinium	Pa	1918	*Protos* (kreeka) — esimene, *actinium* (ladina) — aktiinium
92.	Uraan	U	1789	Planeedi *Uranus* nime järgi
93.	Neptuunium	Np	1940	Planeedi *Neptun* nime järgi
94.	Plutoonium	Pu	1914	Planeedi *Pluto* nime järgi
95.	Ameriitsium	Am	1945	*Ameerika* auks
96.	Küürium	Cm	1945	Marie ja Pierre *Curie*' auks
97.	Berkeelium	Bk	1949	*Berkeley* linna (USA) auks
98.	Kalifornium	Cf	1950	*Kalifornia* osariigi (USA) auks
99.	Einsteinium	Es	1953	Albert *Einsteini* auks
100.	Fermium	Fm	1953	Enrico *Fermi* auks
101.	Mendelevium	Md	1955	D. I. *Mendelejevi* auks
102.	Nobeelium	No	1957	Insener *Nobeli* auks
103.	Laurentsium	Lw	1961	E. O. *Lawrence*'i auks
104.[1]	—	—	1964	Avastati Dubnas (NSVL)

[1] Kurtšatoovium — Ku. Akadeemik I. V. Kurtšatovi auks. *Toim.*

Soolade ja aluste lahustuvus vees

(*l* — lahustuv, *vl* — vähelahustuv, *e* — praktiliselt lahustumatu aine; kriips tähendab, et aine ei eksisteeri või laguneb vee toimel).

anioon \ katioon	Li^+	Na^+ K^+	NH_4^+	Cu^{2+}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl^-	l	l	l	l	e	l	l	l	l	l	l	l	l	vl	—	l	l	l	l
Br^-	l	l	l	l	e	l	l	l	l	l	vl	l	l	vl	—	l	l	l	l
I^-	l	l	l	—	e	l	l	l	l	l	e	l	l	e	—	l	e	—	l
NO_3^-	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	—	l	l	l	l	l	l
CH_3COO^-	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	—	l	—	—	l	—	l
S^{2-}	l	l	l	e	e	—	l	l	l	e	e	—	e	e	e	—	e	e	e
SO_3^{2-}	l	l	l	e	e	e	e	l	e	e	e	—	—	e	e	—	e	—	e
SO_4^{2-}	l	l	l	l	vl	l	vl	e	e	l	—	l	l	e	—	l	l	l	l
CO_3^{2-}	l	l	l	—	e	e	e	e	e	e	—	—	—	e	e	—	e	—	e
SiO_3^{2-}	l	l	—	—	—	e	e	e	e	e	—	e	—	e	—	—	e	e	e
CrO_4^{2-}	l	l	l	e	e	l	vl	vl	e	e	e	—	—	e	e	l	e	—	—
PO_4^{3-}	e	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
OH^-	l	l	l	e	—	e	vl	vl	l	e	—	e	e	e	e	e	e	e	e

Juhised anorgaaniliste ühendite nimetamiseks

1938. aastal töötas Puhta Keemia ja Rakenduskeemia Rahvusvaheline Liit (Union of Pure and Applied Chemistry) välja juhised anorgaaniliste ühendite nimetamiseks, et ühtlustada anorgaaniliste ühendite nimetused ja kõrvaldada vanad ebaõiged tähistused. Neid juhiseid on hiljem täiendatud ja uuesti sõnastatud. Lõpliku kuju said nad 1957. a. Puhta Keemia ja Rakenduskeemia Rahvusvahelise Liidu Pariisi nõupidamisel. Siin on esitatud tähtsamad juhised lühendatult ja eesti keelele kohandatult.

A. Üldisi märkusi

1. Nimetused ja valemid. Keemilisi ühendeid võib tähistada valemite ja ka nimetuste abil. Valemite kasutamine on soovitatav kõigepealt komplitseeritud ühendite tähistamisel. Erilise tähtsusega on valemid preparatiivsete eeskirjade koostamisel, kus nad välistavad eksimisvõimaluse.

Nimetuste andmisel on kaks võimalust: a) süstemaatilised nimetused ja b) triviaalnimetused.

Süstemaatiliste nimetuste kasutamisel ei ole alati vajalik nimes väljendada stöhhiomeetrilisi vahekordi. Sageli on võimalik arvsõnu, valentsi märkivaid arve ja muid tunnusmärke ära jätta, sest nende toomine on antud seoses liigne. Näited: alumiiniumsulfaat aluminium(III)sulfaadi asemel, kaaliumtsüanoferraat(II) kaaliumheksatsüanoferraadi(II) asemel.

Triviaalnimetusteks on rahvapärased nimetused, mis ei sisalda lähemaid andmeid ühendi koostise kohta ja mis sageli on juba vanast ajast kasutusel (näiteks salmiaak, salpeeter, kustutamata lubi, sööbeleelis, kalomel, sublimaat, kollane veresool). Edasi kuulub triviaalnimetuste hulka terve rida teaduslikus keeles kasutatavaid tavalisi nimetusi, nimelt kõik need, mis ei ole moodustatud käesolevatele juhistele vastavalt. Siia kuuluvad ka sellised nimetused, nagu kloorvesinik ja väävelvesinik, sest paljas koostisosade nimetuste kõrvutipaigutamine ühegi lõpu lisamiseta on juhiste järgi lubatud ainult aditiivühendite puhul.

Triviaalnimetusi, mis ei ole tänapäeva teadusega vastuolus, võib ka edaspidi kasutada, eriti rahvapärases ja tehnilises kirjanduses. Mõned neist on ka teaduslikus keeles vältimatud (näiteks vesi, ammoniaak).

Igal juhul on lubamatu valesti moodustatud nimetuste kasutamine. Algselt väljendati nende nimetustega vastava ühendi koostist või konstitutsiooni, kaasaegsete kujutluste ja teadmistega on nad aga vastuolus. Siia kuuluvad järgmised nimetused: lämmastikhapu kaalium, kaalisalpeeter, äädikhapu savimuld, tsüankaali.

II. Sidekriipu tarvitamine. Tuleb võimalikult vältida nimetuse tükeldamist koostisosadeks sidekriipsude abil.[1]

Kui sõna «vesi» esineb koos (araabia) numbriga, tuleb arv kirjutada sidekriipsu abil sõna «vesi» ette (näiteks vasksulfaat-5-vesi, aga õige on ka vasksulfaatpentahüdraat). Sama on kehtiv ka aditiivühendite kohta (näiteks alumiiniumkloriid-4-etanool).

III. Tuletatud nimetused. Tähistustele, mis tulenevad elemendi nimetusest, tuleb aluseks võtta elemendi ladinakeelne nimetus (näiteks nikolaat ja bismutiid, mitte nikelaat ja vismutiid).

IV. Allotroopia. Elemendi erinevatele gaasilistele ja vedelatele teisenditele saadakse tähistused sel teel, et märgitakse aatomite arv molekulis kreeka arvsõnaga. Vajaduse korral kasutatakse eessilpi «polü-». Ring- ja ahelstruktuuri võib märkida vastavalt eesliidete «tsüklo-» ja «kateena-» abil. Näited: O — monohapnik, O_2 — dihapnik, O_3 — trihapnik, S_8 — tsüklooktaväävel, S_n — kateenapolüväävel. [Triviaalnimetused: atomaarne hapnik, (tavaline) hapnik osoon, λ-väävel, μ-väävel].

---

[1] Ei ole midagi selle vastu, kui sidekriipse kasutatakse arusaamatuste vältimiseks.

V. Isotoobid. Välja arvatud vesiniku isotoobid (prootium, deuteerium, triitium), peavad ühe elemendi isotoobid olema põhimõtteliselt sama nimetusega. Neid tähistatakse massiarvuga (näiteks hapnik-18).

Teatavat isotoopi sisaldavat ühendit võib tähistada sel viisil, et ühendi nimetusele lisatakse sulgudes isotoobi sümbol. Näited: fosfortrikloriid-(^{32}P), ammoniaak-(^{15}N), deuteeriumperoksiid-(^{18}O) [ehk vesinik-(^{2}H)-peroksiid-(^{18}O)].

VI. Massi, järjenumbri ja iooni laengu märkimine elemendi sümboli juures. Kui aatomite alaliiki tahetakse massiarvu abil täpsemalt iseloomustada, siis märgitakse massiarv elemendi sümboli ette üles. Järjenumbri koht on elemendi sümboli ees all. Elemendi sümboli järele üles märgitakse aatomi või molekuli laeng, alla aatomite arv. Näide $^{35}_{17}Cl_2^{1+}$ tähendab ühe positiivse laenguga (ionisatsiooni teel saadud) kloori molekuli, mis koosneb kahest aatomist järjenumbriga 17 ja massiarvuga 35.

B. Binaarsed ühendid

I. Koostisosade asetus nimetustes ja valemites. Binaarsete ühendite nimetustes ja valemites tuleb esmajärjekorras alati anda elektropositiivsem koostisosa (või koostisosa, mida sellisena võetakse). Tema nimetus tuleb anda muutmatult (välja arvatud tavaliselt kasutatavad lühendid). Sellele liidetakse elektronegatiivsema koostisosa lühendatud ladinakeelne nimetus eranditult lõpuga «iid».[1]

Mittemetallide binaarsetes ühendites nimetatakse esimesena see koostisosa, mis järgmises reas teisele eelneb:

B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F.

Intermetalliliste ühendite puhul kasutatakse tavaliselt valemeid. Nendes (samuti nimetustes) tuuakse koostisosad järgmises järjekorras: [2]

Fr, Cs, Rb, K, Na, Li—Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be—Lw, No, Md, Fm, Es, Cf, Bk, Cm, Am, Pu, Np—U, Pa, Th, Ac—Lu kuni Ce—La, Y, Sc—Hf, Zr, Ti—Ta, Nb, V—W, Mo, Cr—Re, Tc, Mn—Pt, Ir, Os—Pd, Rh, Ru—Ni, Co, Fe—Au, Ag, Cu—Hg, Cd, Zn—Tl, In, Ga, Al—Pb, Sn, Ge—Bi, Sb—Po.

Näited: magneesiumoksiid, arseenseleniid, ränikarbiid, süsinikdisulfiid, hapnikdifluoriid, magneesiumsilitsiid, baariumbismutiid, strontsiumplumbiid.

II. Koostisosade suhteliste vahekordade tähistamine. Koostisosade suhtelisi vahekordi tähistatakse keemilistes ühendites kas valentsi märkimisega või stöhhiomeetrilise koostise andmisega.

Elektrokeemilist valentsi märgitakse ühendite nimetustes eranditult rooma numbritega, mis kirjutatakse sulgudesse (ilma sidekriipsuta) selle elemendi nimetuse järele, mille kohta nad käivad. Valentsi tähistusele järgnev ühendi nimetuse osa lisatakse ilma sidekriipsuta. Näiteks: FeO — raud(II)oksiid, Fe_3O_4 — raud(II, III)oksiid.

Valentsi tähistamine lõppudega «o» ja «i» (ferro-, ferri-) on osutunud otstarbetuks ja selle kasutamisest tuleb loobuda.

Stöhhiomeetrilist koostist tähistatakse kreeka arvsõnadega, mis eelnevad sidekriipsuta vastavale koostisosale. Arvsõna «mono» jäetakse tavaliselt ära.

---

[1] Hapnikuühendeid nimetatakse seega nüüd oksüüdide asemel oksiidideks, vastavalt ka hüdroksüüdide asemel hüdroksiidideks. Seevastu jääb kasutusele nimetus hüdroksüülamiin (nii nagu klooramiin), sest sel juhul on nimetus tuletatud asendusprintsiibi alusel (anorgaanilises keemias harva kasutatav). Väljendid nagu oksüdatsioon, oksüdatsioon-reduktsioon jne. jäävad muutmatuks.

[2] Teatavatel juhtudel võivad olla õigustatud hälbed sellest järjestusest, näiteks siis, kui analoogilise struktuuriga ühendeid teineteisega võrreldakse (AgZn ja AgMg).

Arvu 8 tähistatakse «okta», arvu 9 «ennea-» abil. Kreeka arvsõnad üle 12 asendatakse arusaamise kergendamiseks araabia numbritega (samuti ilma sidekriipsuta). Murdarvulised moolosad antakse samuti araabia numbritega: $^1/_2$ võib nimetada ka «hemi-», $^3/_2$ — «seskvi-». Näited: N_2O — dilämmastik(mon)oksiid, NO — lämmastikoksiid, N_2O_3 — dilämmastiktrioksiid, N_2O_5 — dilämmastikpentoksiid, Ag_2F — dihõbefluoriid, $Fe(CO)_5$ — raudpentakarbonüül, FeS_2 — rauddisulfiid.

III. Ioonide tähistamine. Nii kristallides esinevate kui ka elektrolüütiliste ioonide tähistamiseks tuleb kasutada samu nimetusi, mis neil on keemilise ühendi koostisosana. Seega: kloriidioon, sulfiidioon, hüdroksiidioon, mitte kloor-, väävel- ja hüdroksüülioon. Tuleb meeles pidada, et I^+ — joodioon, I^- — jodiidioon.

Laengu märkimisel peab märk + või − olema arvu järel, mitte ees. Näiteks: S^{2-}, mitte S^{-2}.

Elektrolüütiliste (solvateerunud) ioonide laengu tavalisi tähistusi ' ja ' võib edasi kasutada (näiteks K', A‴, S″). Gaasiliste ioonide ja kristallide koostises olevate ioonide puhul aga pole need tähistused lubatud.

IV. Elementide rühmade tähistamine. Halogeenide ühendeid tuleb nimetada halogeniididdeks, elemente hapnik, väävel, seleen ja telluur kalkogeenideks ja nende ühendeid kalkogeniididdeks.

Lubatud on veel järgmised kogunimetused elementide rühmade ja alarühmade jaoks: leelismetallid (Li kuni Fr), leelismuldmetallid (Ca kuni Ra), väärisgaasid (He kuni Rn), haruldased muldmetallid (Sc, Y ja La kuni Lu). Kogunimetusena on soovitatavad lantaanirea elemendid (La kuni Lu), lantaniidid (Ce kuni Lu), aktiiniumirea elemendid (Ac kuni Lw), aktiniidid (millel täitub 5*f*-alanivoo) ja transuraanid (uraanile järgnevad elemendid).

Liitsõnades on mõned lühendid tavaks kujunenud ja lubatavad (süsi süsiniku asemel, näiteks süsihape, süsivesinik, süsivesik).

C. Ühendid, mis koosnevad rohkem kui kahest elemendist

Binaarsete ühendite nimetamise juhised kehtivad põhimõtteliselt ka rohkem kui kahest elemendist koosnevate ühendite puhul.

Erinimetusi kandvaid radikaale käsitletakse nimetuse moodustamisel ühendi elementaarsete koostisosadena. Näiteks NH_4Cl — ammooniumkloriid, KCN — kaaliumtsüaniid, $Pb(N_3)_2$ — pliiasiid.

Ühendi valemis tuleb elemendid anda selles järjekorras, milles aatomid on üksteisega seotud. Näiteks HOCN (tsüaanhape), HNCO (isotsüaanhape) HONC (paukhape); $[SCN]^-$, mitte $[CNS]^-$. Hapete valemites võib vesiniku endiselt esikohale kirjutada. Hüpokloorishappe valemit võib kirjutada HOCl või HClO.

Üldiselt kehtivad elementide järjekorra kohta peatükis E, III toodud juhised.

Ühendite mitmest aatomist koosnevad elektronegatiivsed koostisosad ja vastavad liitanioonid kannavad üldiselt nimetusi lõpuga «aat» (näiteks Na_2SO_4 — naatriumsulfaat, K_2PtCl_6 — kaaliumkloroplatinaat); s-lõpuliste nimetustega hapete (väävlishape) soolad (vrd. ptk. D) saavad lõpu «it».

Kui on vaja näidata selliste aatomirühmituste arvu, milles juba esinevad arvsõnad või kui seda nõuab selgus, väljendatakse rühmituste arvu kordarvuga (lad. «bis-», kr. «tris-», «tetrakis-» jne.). Vajaduse korral võib rühmituse, mille kohta käib kordarv, tuua sulgudes. Näide: $Ca(PCl_6)_2$ — kaltsiumbis(heksaklorofosfaat).

Teatavatel juhtudel, nimelt «pseudobinaarsete ühendite» puhul, milles liitioonid või radikaalid on sellised nagu binaarsete ühendite elementaarsed koostisosad, kannab negatiivne ioon või radikaal nimetust lõpuga «-iid». Näiteks OH^- — hüdroksiidioon, S_2^{2-} — disulfiidioon, C_2^{2-} — atsetüliidioon, I_3^- — trijodiidioon, NH_2^- — amiidioon, $[NH(OH)]^-$ — hüdroksüülamiidioon, CN^- —

tsüaniidioon. Iooni O_2^- nimetatakse hüperoksiidiooniks, et eristada peroksiidioonist O_2^{2-}.

Radikaalide nimetusi lõpuga «-üül» tuleb vaadelda kui elektropositiivsema koostisosa nimetusi. Näiteks: $COCl_2$ — karbonüülkloriid, SO_2Cl_2 — sulfuürüülkloriid, IO_2F — jodüülfluoriid, NH_2OH — hüdroksüülamiin. OH-rühma nimetatakse hüdroksiidrühmaks, kui ta esineb ühendi elektronegatiivse koostisosana, ja hüdroksüülrühmaks, kui ta esineb vaba radikaalina või asendajana H-aatomile.

Üheaatomilisest anioonist prootonite liitumise teel tuleneva mitmeaatomilise katiooni nimetus moodustatakse anioonse elemendi ladinakeelse nimetuse tüvele lõpu «-oonium» lisamise teel. Näited: $[PH_4]^+$ — fosfooniumioon, $[SH_3]^+$ — sulfooniumioon, $[FH_2]^+$ — fluorooniumioon, $[(CH_3)_4Sb]^+$ — tetrametüülstibooniumioon.

Iooni $[H_3O]^+$ nimetatakse oksooniumiooniks, kui ta esineb lihtsalt hüdratiseerunud prootonina (näiteks $[H_3O][ClO_4]$ — oksooniumperkloraat). Kui ei taheta väljendada prootoni hüdratatsiooni kindlat astet, siis kasutatakse nimetust hüdrooniumioon; sel juhul võib kasutada ka lihtsamat väljendust — vesinikioon.

Iooni $[NH_4]^+$ nimetatakse endiselt ammooniumiooniks. Ka asendatud ammooniumioonide nimetuste lõppu jääb «-ammoonium», kui need ioonid pärinevad ühendeist lõpuga «-amiin». Teistel juhtudel moodustatakse nimetused lõpu «-ium» lisamisega. Näited: $[HONH_3]^+$ — hüdroksüülammooniumioon; siiski hüdrasiinium, aniliinium, püridiinium; edasi dioksaanium, atsetoonium.

D. Hapnikku sisaldavad happed (oksohapped)

Enamik tähtsamatest oksohapetest on saanud pika aja vältel sissejuurdunud nimetused, mille muutmine ei ole otstarbekas ega vajalik. Tavaliselt ei ole need süstemaatilised nimetused, vaid triviaalnimetused. Eriti kehtib see nende nimetuste kohta, mis on tuletatud liidete «meta-», «hüpo-» «-s» ja «per-» abil. Kui on tegemist vähem igapäevaste hapetega, tuleb triviaalnimetuste asemel kasutada süstemaatilisi nimetusi (vt. allpool).

Nimetust «pürohapped» võib kasutada edasi nende ühendite puhul, kus see on üldiselt tavaks kujunenud (näiteks püroväävelhape, pürofosforhape). Et aga nende ühendite puhul on tegemist isopolühapete lihtsaima juhuga (vt. ptk. F, III), oleks parem nimetada neid dihapeteks. $P_2O_7^{4-}$-iooni sisaldavaid ühendeid, näiteks soolasid, saab eristada kaht PO_4^{3-}-iooni sisaldavatest ühenditest, nimetades viimaseid bisfosfaatideks (kui üldse on tarvis PO_4^{3-}-ioonide arvu anda, vrd. vastavat juhist ptk. C).

Oksohapete ja nende soolade süstemaatilised nimetused saadakse peatükis F toodud juhist rakendades. Sellele vastavalt tuleb mitmesuguste oksüdatsiooniastmete eristamiseks kasutada rooma numbreid, kusjuures oksohapete anioonid saavad eranditult lõpu «-aat». Hapniku aatomite arvu märkimine on vajalik ainult siis, kui on tegemist sama oksüdatsiooniastme puhul erinevate hapete eristamisega [näiteks $HReO_4$ — tetroksoreenium(VII)hape, H_3ReO_5 — pentoksoreenium(VII)hape]. Muidu pole vajadust hapniku aatomeid nimetada ja saadavad süstemaatilised nimetused on niisama lihtsad kui triviaalnimetusedki.

Mangaani erinevatele oksüdatsiooniastmetele vastavate hapete süstemaatilised nimetused näiteks on järgmised: mangaan(IV)hape, mangaan(V)hape, mangaan(VI)hape ja mangaan(VII)hape. Soolade nimetused on manganaat(IV), mitte manganit, manganaat(V), manganaat(VI) ja manganaat(VII). Viimasel juhul kasutatakse tavaliselt sissejuurdunud triviaalnimetust «permanganaat», mangaani teisi oksohappeid ja nende soolasid tuleb aga ikka tähistada süstemaatiliste nimetustega.

O või OH asendamine väävliga, fluoriga, klooriga, amidorühmaga jne. Happed, mis tulenevad oksohapetest hapniku aatomi

asendamisel väävli aatomiga, on tiohapped, soolad vastavalt tiosoolad (näiteks $H_2S_2O_3$ — tiovääveihape, H_2CS_3 — tritiosüsihape, Na_3SbS_4 — naatriumtioantimonaat).

Lühendatud süstemaatilised nimetused hapetele HSO_3F, HSO_3Cl, HSO_3NH_2, $(HSO_3)_2NH$ ja $(HSO_3)_3N$ on fluoroväävelhape, kloroväävelhape, amidoväävelhape, imidobisväävelhape ja nitridotrisväävelhape. Ühendid $H_2PO_3NH_2$ ja $HPO_2(NH_2)_2$ on vastavalt amidofosforhape ja diamidofosforhape.

Ühendeid, mis tulenevad oksohapetest sel teel, et kõik OH-rühmad on välja vahetatud väävli, halogeenide, N- või NH- või NH_2-rühmaga, nimetatakse pseudobinaarsete ühendite kohta kehtivale juhisele vastavalt, kasutades happe radikaali jaoks tavalist üül-lõpuga nimetust. Näited: NOS — nitrosüülsulfiid, $POCl_3$ — fosforüülkloriid, PON — fosforüülnitriid, $SO_2(NH_2)_2$ — sulfürüüldiamiid, $PO(NH_2)_3$ — fosforüültriamiid.

E. Soolad ja soolataolised ühendid

I. Lihtsoolad. Lihtsoolasid nimetatakse analoogiliselt binaarsete ühenditega, s. t. anioon nimetus lisatakse katioon omale.

II. Happevesinikku sisaldavad (nn. happelised) soolad. Ühendis esineva dissotsieerumisvõimelise vesiniku tähistamiseks paigutatakse vahetult anioon nimetuse ette sõna «vesinik». Anioon tsentraalaatomiga mitteionogeenselt seotud vesinikku ei mainita anioon lühendatud süstemaatilises nimetuses. Näited: $NaHCO_3$ — naatriumvesinikkarbonaat, NaH_2PO_4 — naatriumdivesinikfosfaat, $NaH[PHO_3]$ — naatriumvesinikfosfit [lühendamata süstemaatiline nimetus naatriumvesinikhüdridotrioksofosfaat(III), vrd. F, I].

III. Kaksiksoolad, kolmiksoolad jne. Katioone (välja arvatud «vesinik», vrd. E, II) nimetatakse valentsi kasvu järjekorras, võrdse valentsi puhul järjenumbri vähenemise reas. Mitmeaatomilised radikaalid (näiteks ammoonium) või kompleksioonid paiknevad vastava valentsirühma lõpul.

Anioonid tuuakse järgmises järjekorras:

1) H^-, O^{2-} ja OH^- (selles järjekorras);
2) ühest elemendist koosnevad anioonid (välja arvatud H^- ja O^{2-}) peatükis B, I toodud järjekorras;
3) anorgaanilised anioonid, mis koosnevad kahest või rohkemast elemendist (välja arvatud OH^-);
4) orgaaniliste hapete anioonid või teised happe funktsiooniga orgaanilised anioonid.

Näited: $KCaPO_4$ — kaaliumkaltsiumfosfaat, $Na(NH_4)HPO_4$ — naatriumammooniumvesinikfosfaat, NH_4MgPO_4 — ammooniummagneesiumfosfaat, $Ca_5F(PO_4)_3$ — pentakaltsiumfluoriidfosfaat või kaltsiumfluoriidtrisfosfaat, $Na_6FCl(SO_4)_2$ — naatriumfluoriidkloriidbissulfaat.

IV. Oksiid- ja hüdroksiidsoolad (nn. aluselised soolad). Neid sooli käsitatakse nimetuste moodustamisel kaksiksooladena. Näited: $Mg(OH)Cl$ — magneesiumhüdroksiidkloriid, $BiO(NO_3)$ — vismutoksiidnitraat, SbOCl — antimon(III)oksiidkloriid.

Selgelt defineeritud elektropositiivseid radikaale sisaldavate soolade nimetusi võib moodustada, kasutades vastavate radikaalide nimetusi. Näiteks $VOSO_4$ — vanaadium(IV)oksiidsulfaat või vanadüül(IV)sulfaat. Teistel juhtudel ei ole sellised nimetused soovitatavad, seega näiteks mitte «vismutüülnitraat» ega «antimonüülkloriid», sest ühendid $BiO(NO_3)$ ja SbOCl mingeid BiO- või vastavalt SbO-rühmi ei sisalda.

V. Kaksikoksiidid ja -hüdroksiidid. Metalle tuleb kaksikoksiidides ja -hüdroksiidides nimetada samas järjekorras nagu kaksiksoolades (E, III).

Vajaduse korral võib struktuuritüübi sulgudes numbri järele panna. Seda on otstarbekas teha kursiivis, kui tüübi nimetus ei ole samaaegselt vastava

aine mineraloogiline nimetus. Näiteks $MgTiO_3$ — magneesiumtitaantrioksiid (*ilmeniit*-tüüp), $FeTiO_3$ — raud(II)titaantrioksiid (ilmeniit). Mineraalide nimetusi ei tohi kasutada keemiliste ühendite nimetustena. Ühendi $FeTiO_3$ nimetus on raud(II)titaantrioksiid, mitte ilmeniit.

F. Kompleksühendid

I. Üldisi märkusi. Iga ühend, mis on moodustunud ühe või mitme molekuli või iooni liitumisel ühe või mitme tsentraalaatomi või -iooniga, kuulub nimetuse kujundamisel kompleksühendite hulka.

Kompleksanioonid on reeglipäraselt lõpuga «-aat». Kompleksкatioonidel ja neutraalosadel ei ole eristavaid lõppe.

Tsentraalaatom tuuakse kompleksi nimetuses pärast ligande, valemis seevastu (kui see ei anna üksikasjalist struktuuri) enne ligande.

Nii anorgaaniliste kui ka orgaaniliste anioonilise ligandide nimetustel on lõpp «-o». Kui aniooni nimetuse lõpp on «-iid», «-it» või «-aat», siis lisatakse sellele samuti «-o» («-ido», «-ito», «-ato»). Mõningate anioonilise ligandide puhul on muudetud vormid juurdunud, näiteks «kloro-», «okso-», «hüdrokso-», «perokso-», «tio-», «tsüano-», «tiotsüano-».

Vesi ja ammoniaak kannavad ligandidena kompleksühendites nimetusi «akvo» ja «ammiin». Teiste neutraalsete molekulide nimetused jäetakse muutmata, samuti ka katioonilise ligandide nimetused.

Ligandidest nimetatakse esimestena anioonilised, seejärel neutraalsed ja alles siis katioonilised. Anioonilised ligandid tuuakse peatükis E, III antud järjestuses. Neutraalsetest ja katioonilistest ligandidest tuuakse esimestena H_2O ja NH_3 (selles järjekorras), siis teised anorgaanilised ja lõpuks orgaanilised ligandid.

II. Mitmetuumalised ühendid. Silda moodustavat rühmitust tähistatakse kreeka tähega μ. Sama kehtib ka hüdroksorühma kohta (varem tähist. Werneri järgi «-ool»-rühmana). Näide: $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$-μ-hüdroksodekammiindikroom(III)kloriid või μ-hüdroksobis[pentammiinkroom(III)]-kloriid.

Mitme ühelaadilise silla märkimiseks lisatakse tähele μ ette kreeka arvsõna (di-μ-, tri-μ- jne.), näiteks $[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$ — tri-μ-karbonüülbis-(trikarbonüülraud). Tuleb tähele panna, et «μ-disulfido» tähendab üht S_2-silda, «di-μ-sulfido» vastavalt kaht S-silda.

III. Isopolühapped ja nende soolad. Paljude isopolühapete ja nende soolade ehitus ei ole tuntud ja siin on vaja stöhhiomeetrilise koostise alusel ühtlast nimetamisviisi.* Tavaliselt piisab, kui anda koostis (lihtsaima brutovalemi alusel) kreeka arvsõnade abil vastavalt tavalistele ühenditele (vrd. B, II).

Näited:

$K_2S_2O_7$	kaaliumdisulfaat,	$Na_2B_4O_7$	naatriumtetraboraat,
$K_2S_3O_{10}$	kaaliumtrisulfaat,	NaB_5O_8	naatriumpentaboraat,
$Na_5P_3O_{10}$	pentanaatriumtrifosfaat	$Na_2Mo_3O_{10}$	dinaatriumtrimolübdaat,
$K_2Cr_4O_{13}$	kaaliumtetrakromaat,	$Ca_3Mo_7O_{24}$	trikaltsiumheptamolübdaat.

IV. Heteropolühapped ja nende soolad. Heteropolühappeid ja nende soolasid tähistatakse stöhhiomeetrilise koostise järgi samuti nagu isopolühappeid, kusjuures lähtutakse lihtsaimast analüütilist koostist väljendavast

---

* Isopolühapetel, mille ehitus on tuntud, tuleneb ehitust väljendav nimetus juba eelmistest reeglitest.

valemist.* Mõlema hapet moodustava elemendi aatomite arvu väljendatakse kreeka arvsõnaga. Tsentraalaatomiga seotud hapet moodustava metalli kompleksrühmitust tähistatakse talle vastava radikaali nimetusega, millele lisatakse lõpp «-o» (näiteks «volframato-»). Näited: $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ — triammooniumdodekavolframatofosfaat, $(NH_4)_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ — heksaammooniumheksamolübdatotelluraatheptahüdraat, $Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ — triliitiummonovesinikdodekavolframatosilikaat-24-vesi, $Na_4P_2IIIMo_{12}O_{41}$ — tetranaatriumdodekamolübdatodifosfaat(III), $K_3PMo_{10}V_2O_{39}$ — trikaaliumdekamolübdatodivanadatofosfaat.

---

* Ehituse järgi nimetamise kohta kehtib põhimõtteliselt eelmises märkuses öeldu.

AINEREGISTER

Aatom 16, **17**
aatomi efektiivne raadius 89
— ehitus 42 jj
— elektronkate 51
— ergastatud olek 49
— normaalne olek 49
— polariseeritavus 84
— polariseeriv toime 84
— ~pomm 73
— ~tuum 43, 44
— ~tuuma jagunemine 70
— ~tuuma koostis 45
— ~tuuma laeng 44
— ~tuuma lõhustamine 45
— ~võre 87
aatommass 16, **19**
aatommassi määramine 23—25
aatomsoojus 24
adsorbent 107
adsorptsioon 107
adsorptsiooni isoterm 107
aerosool 153
afiinsus elektroni suhtes 60
ahelprotsessi initsiaator 337
ahelreaktsioon 96
aine amorfne olek 86
— kolloidne olek 153
— tekkesoojus 29
aktiinium 247
aktiniidid 57, 58, **249**
aktiveerimisenergia 96
aktseptoorsed lisandid 257
aktseptor 79
akumulaatorid 197 jj
alabaster 234
aldehüüdid 354
alfakiired 42
alfaosake 42
alfaosakeste hajumine 43
aliteerimine 245
alitsükliline ühend 331
alkaan 333 jj
alkeemia 9
alkeen 336
alkohol 351
alküül 334
alküün 342
allotroopia 18
allotroopne modifikatsioon 19
— teisend 19
alumiinium 241, 243
alumiiniumiühendid 244—246
alumiiniummaarjas 246
aluminaat 244
aluminotermia 173, **245**
alumosilikaadid 259
alus 126
aluseline keskkond 143, 145
aluste dissotsiatsioon 126
— lahustuvus vees 391
amalgaamid 239
amfolüüt 178
amfoteerne hüdroksiid 126, 178
amiinid 362
aminohapped 364
aminorühm 361
ammofoss 280
ammoniaak 273
ammooniumisoolad 274
amorfne aine 86
analoogid 34
anhüdriit 232, 290
aniliin 363
anioon 124
anioniit 380
anisotroopsus 86
anodeerimine 206
anood 187, 191 jj
anoodne kate 205
anorgaaniliste ühendite nimetused 392—398
antidetonaatorid 385
antimon 283
antimoniid 283
antimoniit 281
antimonoksiidkloriid 284
apatiidid 278
argoon 316, **328**, 329
areenid 344
aromaatsed süsivesinikud 344
— ühendid 332
arseen 281

arseeniühendid 282
arsenaat 282
arseniid 282
arsenopüriit 281
asbest 259
asofoska 280
assotsiaadid 160
astaat 303, **304**
astmeline dissotsiatsioon 134
atomaarne vesinik 210
atomaarse vesiniku põleti 211
atmosfääriline korrosioon 201
atsetaatkiud 379
atsetoon 355, 356
atsetüleen 342
atsetüültselluloos 368
atsüklilised ühendid 331
aukjuhtivus 257
auripigment 281
aururõhu relatiivne alanemine 119
Avogadro arv 19
— seadus 17

Baarium 230, **232**
babiidid 267
beetakiired 42
beetaosake 42
beetaradioaktiivne lagunemine 67
benseen 344, 345
benseenirõngas 344
benseenituum 344
berliini sinine 324
Berthollet' sool 287, 288
berüll 230
berüllaadid 231
berüllium 230
berülliumiühendid 231
berülliumpronksid 231
Bessemeri menetlus 319
betoon 262
Bohri postulaadid 49
— teooria 48
boksiit 243
boor 241
booraks 241, 243
boorhape 241, 243
booriühendid 242, 243
boornitriid 242
boraanid 242
boriidid 242
briljandid 252
broom 303, **304**,
butaan 334
butadieen 341
buteen 336, **340**
butüül 334

Clapeyron-Mendelejevi valem 21, 22

Defektoskoopia 68
defoliandid 281
denitrifitseerivad bakterid 277
depolarisaatorid 191
desorptsioon 107, 108
dessikandid 281
destilleeritud vesi 212
detonatsioon 385
deuteerium 213
Dewari anum 289
dialüsaator 154
dialüüs 154
diamiinid 363
diammofoss 280
dieenid 341
dielektriline konstant 125
diflurodiklorometaan 350
diklorometaan 335
dikromaadid 299—300
dimetüülamiin 363
diolefiinid 341
dipool 81
dipoolijõud 85
dipoolmoment 81, 82
disahhariidid 366, **367**
dispersiooni aste 153
— ~jõud 85
— ~keskkond 109
— ~meetod 154
dispersne faas 109
disperssed süsteemid 109
divesiniksulfiidhape 290
divesiniksulfiidvesi 291
divinüül 341
dolomiit **230**, 251
doonor 79
doonor-aktseptorside 79
doonorsed lisandid 257
Dulong'i ja Petit' reegel 24
dünamiit 353

Ebapüsivuskonstant 226
eboniit 377
ebullioskoopiline konstant 122
eetrid 354
Einsteini võrrand 47
endotermilised reaktsioonid 29
ekstrusioon 376
ekvivalentide seadus 14
ekvivalentjuhtivus 130
elavhõbe 237, **239**
elavhõbeda ühendid 240
elektri-erijuhtivus 130
elektrifilter 157
elektrisulatus 319
elektroforees 157
elektrokeemiline korrosioon 200
elektrolüüdid 124, 127

elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste 128—133
— dissotsiatsioonikonstant 131—133
elektrolüüs 192 jj
elektrolüüsi seadus 196
elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 123
elektronegatiivsus 60
elektronid 41
elektronide termoemissioon 41
elektronilaeng 41
elektroniline juhtivus 256
— polarisatsioon 83
— valem 53
— võrrand 165 jj
elektroni mass 41
elektroniooniline meetod 168 jj
elektrovalentne side 75
elemendi keemiline ekvivalent 14
— valents 27
elementide muundumine 63 jj
elementide perioodilisuse süsteem 35, 36 jj
— süntees 69 jj
emulsioon 109
endajuhtivus 256
endotermilised reaktsioonid 29
erimalm 319
energeetilised nivood 51
— rakukesed 53
energiakvant 49
erisoojus 24
eritakistus 130
esterifikatsioonireaktsioon 358
estrid 358
etaan 333
1,2-etaandiool 352
etaanhape 358
etanool 333, 336, 351 jj.
eteen 336
etüleenglükool 352
etüül 334
etüün 342
eutektikum 181
eutektiline punkt 181
— sulam 181

Faas 101
Faraday arv 196
— seadus 196
fenolaadid 353
fenoolformaldehüüdvaigud 357
fenoolftaleiin 147, 148
fenoolid 353
fenoplast 357
ferraadid (III) 322
— (VI) 323
ferromangaan 310, 320
ferrosiliitsium 320
fibroliit 232
flogiston 10
fluor 303
fluoriit 304
fluoroplast 349
formaldehüüd 333, 355
formaliin 355
fosfaadid 279
fosfaatimine 206
fosfiidid 278
fosfor 278
fosforiidid 278
fosforiühendid 278—279
fosforväetised 280
fotograafia 227, 228, 293
fotoefekt 41
frantsium 216
freoonid 350
fruktoos 366
fungitsiidid 280
füüsikalis-keemiline analüüs 180

Gaasi molekulaarruumala 20
— molekulmassi määramine 20 jj
— mooliruumala 20
gaaskütus 385—387
galaliit 366
galeniit 266, 290
gallium 241, 246
galvaanielemendi anood 189
— depolarisatsioon 191
— elektromotoorjõud 189, 190
— elektrood 186, 190
— polarisatsioon 191
galvaanielement 185
galvanoplastika 194
galvanosteegia 194
gammakiired 42
geel 153, 159, 161
generaatorigaas 386
germaanium 262
germaaniumiühendid 263, 264
germaniit 262
getinaks 376
glükoos 366
glütseriid 360
glütseriin 352
grafiit 252
grammaatom 19
gramm-ekvivalent 15
gramm-molekul 19

Hafnium 268 jj
hall malm 319
halogeenderivaadid 348
halogeenid 303 jj
halogeenide hapnikuühendid 307—309
— kasutamine 305, 306

— omadused 304, 305
— saamine 304
— ühendid 306 jj
halogeenid looduses 303
hapete dissotsiatsioon 126
hapnik 287
happeakumulaator 198
happeamiidid 361
happeline keskkond 143, 145
hargneva ahelaga reaktsioonid 97
heelium 316, 327—329
heksaan 333
heksametüleendiamiin 363
hematiit 317
Henry seadus 112
herbitsiidid 280
Hessi seadus 30
heterogeenne süsteem 101
heterotsüklilised ühendid 332
van't Hoffi koefitsient 124, 128, 129
van't Hoffi reegel 94
van't Hoffi seadus 118
homogeenne süsteem 101
homoloogid 333
homoloogiline rida 333
hõbe 219, 226
hõbebromiid fotograafias 227
hõbeda proov 227
— ~ühendid 227, 228
hõbetsinkakumulaator 198, 200
hüdraadid 110
hüdratiseerunud ioonid 125
hüdriidid 210
hüdroliit 232
hüdrolüüsi tasakaalu nihe 152
hüdrometallurgia 174
hüdrooniumioon 126
hüdrosoolid 153

Indikaatorid 147
indikaatori pöördeala 148
indikaatorite dissotsiatsioon 147
indium 241, **246**
induktsioonijõud 85
insektitsiidid 280
intermetallilised ühendid 179, 182, 183
ioniidid 380
ionisatsiooni energia 59
ioonatmosfäär 135
iooni aktiivne kontsentratsioon 135
— aktiivsustegur 136
ioonid 59
ioonide aktiivsus 135, 136
iooni efektiivne raadius 89
iooniline side 74, 75
ioonilised võrrandid 139—141
ioonivõre 87
iriidium 316, **326**
isobaarid 45
isobutaan 334
isomeeria 334
isomeerid 334
isomorfism 90
isopreen 341
isotoobid 44
isotooniline koefitsient 124
isotsüklilised ühendid 331

Jahtumiskõverad 181, 182
jaotumisseadus 113
jaotumistegur 113
jood 303, 304
joonspekter 49

Kaadmium 237—238
— -nikkelakumulaator 198
kaadmiumiühendid 238—239
kaalium 216, 217
— ~hüdroksiid 217
— ~manganaat (VI) 312
— ~permanganaat 287, 312, 313
— ~väetised 218
kaaliumiühendid 217—218
kaevandusgaas 333
kahealuseline karboksüülhape 357
kalkopüriit 219, 220
kalkosiin 290
kaltsineeritud sooda 218
kaltsium 232
— ~hüdriid 232
kaltsiumiühendid 232—234
kaoliniit 259, 260
kaprolaktaam 364
kaproon 364, 379
karbiidid 255
karbamiid 361
— ~formaldehüüdvaik 362
karboksüülhapped 357
— ~rühm 357
karbonaadid 253—254
karboolhape 353
karborund 258
karbotsüklilised ühendid 331
kare vesi 234
karnalliit 230
kaseiin 366
katalüsaator 104
katalüsaatori aktiivsed tsentrid 106
katalüüs 104—106
kationiit 380
katioonid 124
katlakivi tõrjevahendid 236
katood 187, 191 jj
katoodkiired 41
katoodne kaitse 207
— kate 206
kautšuk 341, 377

kautšuki vulkaniseerimine 377
keemia põhiseadused 13 jj
keemiline ekvivalent 14
— element 18, **45**
— kineetika 92
— kiud 378
— korrosioon 200
— side 74
— taimekaitsevahend 280
— tasakaal 99 jj
— valem 26
— võrrand 27, 28
keemilised taimekaitsevahendid 280
keemilise reaktsiooni kiirus 92
— struktuuri teooria 330
keemiliste elementide nimetused 388—390
keemistemperatuuri tõus 122
keraamika 260
kerged metallid 175
ketoonid 354
kiirguskeemia 69
kiled 380
kilogrammekvivalent 15
kinaver 239
kinnitamine 293
kips 232, 234, 290
klaas 260
klaasiline olek 371
klaasistumistemperatuur 371
klaaskiudaine 261
— ~tekstoliit 376
kloor 304
kloori hüdrolüüs 308
klooriühendid 307—309
kloorlubi 308
kloriinkiud 380
kloroform 335
klorometaan 335
kloropreen 350
kloropreenkautšuk 350
koagulaat 158
koagulatsioon 158
kohalik korrosioon 203
koks 383
koksigaas 208, 386
kollane veresool 324
kolloidid 153
kolloidlahused 109, 153
kolloidne kaitse 159
kolloidosakesed 154 jj
kompleksanioon 224
kompleksioon 225
kompleksimoodustaja 225
kompleksкatioon 224
kompleksühend 224
kompleksühendi koordinatsiooniarv 225
kondensatsioon 355
kondensatsioonimeetod 154
kontaktmeetod 294
konverter 319
kobaltiin 324
koobalt 316, **324**
koobaltisulamid 325
— ~ühendid 325—326
koobaltpüriit 324
koordinatiivne side 78, 79
koordinatsiooniarv 90
koostise homoloogiline diferents 333
— — vahe 333
— omaduse diagramm 180
— püsivuse seadus 14
kopolümerisatsioon 347
kordsete suhete seadus 16
korrosiooni aktivaator 204
— inhibiitor 205
korrosioonikindlad sulamid 207
korrosiooni stimulaator 204
kosmilised kiired 66
kovalentne side 76
kresoolid 353
kriit **232**, 251
kriitiline mass 71
kristallhüdraat 110
kristallid 86
kristalli elementaarrakukesed 87
kristalliitidevaheline korrosioon 203
kristallisatsioon 110, 111
kristallklaas 260
kristallograafilised süsteemid 86
kristallivõre 86
kristalne olek 86
kromaadid 299—300
kromiit 297
kroom 297
kroomimine 298
kroomühendid 298—300
kroommaarjas 299
krüoliit 243
krüoskoopiline konstant 122
krüptoon 316, **328**, 329
ksenoon 316, **328**, 329
küleenid 345
küloliit 232
kuivavad õlid 361
kuivelement 191
kuiv jää 253
kuld 219, 229
kulla proov 229
— ~ühendid 229
kumm 377
kuningvesi 229
kunstlik radioaktiivsus 66
kunstlikud radioaktiivsed isotoobid 67
kupraat 223
kupriit 219
kusiaine 361
kustutamata lubi 233

kustutatud lubi 233
kvantkiht 51
kvarts 258, 261
— ~klaas 261
kõrgahi 317
kõrgahjuprotsess 317—319
kõrgelastne olek 371
kõrgmolekulaarsed ühendid 160
kõrvalkvantarv 51
küllastumata lahus 110
küllastunud aur 118
— auru rõhk 119
— lahus 110
— süsivesinikud 333, 335
külmumistemperatuuri alanemine 122
kütteväärtus 383
kütused 382
kütuste põhiliigid 382

Lagunemispinge 196
lahuse aluselisus 144
lahused 109 jj
lahuse aururõhk 118
— elektrijuhtivus 129, 130
— happelisus 144
— keemistemperatuur 120 jj
— külmumistemperatuur 120 jj
— tihedus 114
lahustumise protsess 109
lahustumissoojus 110
lahustunud aine molekulmass 122
lahustuv anood 193, 194
— klaas 259
lahustuvus 111
lahustuvuskorrutis 136, 137
lahustuvusköver 111, 112
lakmus 147, 148
laktaamid 364
lantaan 247
lantaniidid 57, 58, 247 jj
Lavoisier-Laplac'i seadus 30
lavsaan 360
Le Chatelier' printsiip 102
leelisakumulaator 198, 199—200
leelised 217, 218
leelismetallid 216 jj
leelismuldmetallid 232
legeeritud teras 321
ligandid 225
lihtaine 18
lihtsaim valem 26
liimid 381
liitaine ekvivalent 15
liitium 216
limoniit 317
lineaarpolümeerid 370, 371
litopoon 239
looduslik gaas 385
— kautšuk 341
— radioaktiivsus 64 jj
lubjakivi 232, 251
lubja põletamine 233, 253
lämmastik 272
lämmastiku hapnikuühendid 275
— ühendid 273—277
lämmastikväetised 277

Maagi rikastamine 219
magneesium 230, 231
magneesiumiühendid 231, 232
magnesiaaltsement 231, 232
magnesiit 230
magnetiit 317
magnetkvantarv 51
makromolekulid 160
malahhiit 219
malm 317 jj
mangaan 310
mangaandioksiidi depolarisatsiooni-element 191
mangaaniühendid 311—313
mangaan-tsinkelement 191
manganiin 311
marmor 232, 251
martäänahjud 320
martäänmenetlus 319, 320
massiarv 44
massidefekt 48
massi ja energia seose seadus 47
massi jäävuse seadus 13
massitoime seadus 92, 93
mateeria 7
melhior 222
mergel 261
messing 222
metaan 333
metafosforhape 279
metaksüleen 345
metallid 38, 59 jj, 173 jj
metallide elektrijuhtivus 174
— keemiline aktiivsus 189
— keemilised omadused 175 jj
— korrosioon 200
— oksiidid 178
— pingerida 189
— saamine 173
— soojusjuhtivus 175
— üldomadused 174 jj
metalli elektroodipotentsiaal 186
metalliline side 89
metalli passiivsus 203, 204
metallivõre 87, 88
metallotermia 173
metanaal 333, 355
metanool 333, 351 jj
metüleen 334
metüleenkloriid 335
metüül 334

metüülalkohol 333, 351
metüülamiin 363
metüülammooniumkloriid 363
metüüloranž 148
metüülpunane 148
mikroelemendid 222
mikroväetised 222
milligrammekvivalent 15
mineraalväetised 218
mitmealuselised alkoholid 352
mitsell 156
mitteelektrolüüdid 124
mittelahustuv anood 193, 194
mittemetallid 38, 59 jj
mittepolaarsed molekulid 82
molaalne kontsentratsioon 115
molaalsus 115
molaarne kontsentratsioon 114
molaarsus 114
molekul 17
molekulaar-atomistlik teooria 17
molekulide assotsiatsioon 80
molekulidevahelised jõud 85
molekulivalem 26
molekulivõre 87
molekulmass 19
molübdaadid 301
molübdeen 300
molübdeniit 300
monatsiit 248
monatsiitliiv 250
monokristall 86
monomeer 337
monomeeri lüli 338
monomolekulaarne adsorptsioon 107
monosahhariidid 366
monovesinik 210
mool 19
mustad metallid 175
märgitud aatomid 67

Naatrium 216, 217
— ~hüdroksiid 217
— ~salpeeter 272
— ~tiosulfaat 293
— ~vesinikkarbonaat 218
naatriumiühendid 217, 218
nafta 336, **383**, 384
— krakkimine 384
nafteenid 336
nailon 363, 379
negatiivne valents 59
negatiivselt laetud ioonid 124
neoon 316, **328**, 329
neptuunium 70, 249
Nernsti valem 190
neutraalne keskkond 143, 145
— lahus 143
neutron 46
neutroni muundumine 67
nihkeseadus 66
nikkel 316, **324**
nikli läik 324
— ~sulamid 325
— ~ühendid 325—326
nioobium 285
nitraadid 277
nitrifikatsioon 277
nitriidid 273
nitroalkaanid 335
nitrobenseen 346
nitroglütseriin 352
nitroon 343
nitroos 294
— ~meetod 294
nitrotselluloos 367
normaalne kontsentratsioon 115
normaalsus 115, 116
normaalelektroodipotentsiaal 188 jj
— — ~potentsiaalide rida 189
— ~vesinikelektrood 187
novolakk 357
nukleonid 46
nuuskpiiritus 274
nõrgad elektrolüüdid 127
näilik dissotsiatsiooniaste 135

Oksüdeerimine 206
oksüdatsioon 162 jj
oksüdeerija 163
oksüdeerumine 162 jj
oksülikviidid 288
olefiinid 336
olekudiagramm 180
oleum 294
orbitaalne kvantarv 51
orgaaniline klaas 359
orgaaniliste ühendite klassifikatsioon 331
orientatsiooniline polarisatsioon 83
ortofosforhape 279
ortoklass 259
ortoksüleen 345
osarõhk 113
osmium 316, **326**
osmoos 117
osmootne rõhk 117, 118
osoon 288
Ostwaldi lahjendusseadus 132

Paaristunud elektronid 76
pallaadium 316, 326, 327
parafiinid 333, 335
paraksüleen 345
partsiaalrõhk 113
passivaator 204
paukgaas 210
Pauli printsiip 52

peakvantarv 51
peedisuhkur 367
pentaan 333
perioodilisuse süsteemi kõrvalalarühmad 38
— — peaalarühmad 38
— — perioodid 35, **36**
— — rühmad 36
perioodilisusseadus 34
peroksiidid 214
pilliroosuhkur 367
pinnaenergia 107
pinnakatted 381
plaatina 316, 326, **327**
— ~ metallid 326
Plancki kvantide teooria 49
plastifikaator 375
plastikaat 350
plastmassid 374
pleeklubi 308
pleksiklaas 359
plii 266
pliiakumulaator 198, 199
— ~läik 266, 290
— ~mennik 267
— ~ silu 267
— ~ ühendid 267
plokkpolümerisatsioon 348
plumbaat 267
plutoonium 70—72, 249
pobediit 302
polaarsed molekulid 81, 82
polarisatsioon 83, 84
poloonium 287
polüakrüülnitriil 343
polüamiidid 364
— ~amiidkiud 379
— ~eteen 338
— ~etenool 359
— ~etüleen 338
— ~formaldehüüd 356
— ~isobuteen 340
— ~isobutüleen 340
— ~isopreen 341
polükondensatsioon 356
polümeerid 160, 337
polümeeride omadused 370—373
— vananemine 373
polümerisatsioon 337
polümerisatsiooniaste 338
— ~ reaktsioonid 337
polümolekulaarne adsorptsioon 107
polümorfism 90
polümetanaal 356
polümetüülmetakrülaat 359
polüpeptiidid 365
polüpropeen 339
polüpropeennitriil 343
polüpropüleen 339
polüränihapped 258
polüsahhariidid 366
polüstüreen 347
polüstürool 347
polütetrafluoroeteen 349
polüvinüülalkohol 359
polüvinüülatsetaat 359
polüvinüülkloriid 349
pookpolümeeride saamine 347
poolestusaeg 64
pooljuht 255—257, 263
poorplastid 376
positiivne valents 59
positiivselt laetud ioonid 124
positron 66
potas 218
pressitava materjali granuleerimine 375
pressvormid 375
pretsipitaat 280
primaarne amiin 363
promootorid 106
pronks 222
prootium 213
prooton 45, 46
prootoni muundumine 67
propaan 333
propaantriool 352
2-propanoon 355, 356
propeen 336, 339
propeennitriil 343
propüül 334
protektorid 207
protektorkaitse 207
protsentuaalne kontsentratsioon 114
pruun rauamaak 317
puitplastmassid 376
punane rauamaak 317
— veresool 323
pundumine 161
puupiiritus 333, 351
põletatud kips 234
põletatud lubi 233
päevakivi 259
pöörduvad reaktsioonid 98 jj
püriit 290
pürofoorsed metallid 250
pürofosforhape 279
pürolusiit 310

Raadium 42, 230
radikaal 334
radikaalpolümerisatsioon 337
radioaktiivne kiirgus 64
— lagunemine 64 jj
— tasakaal 66
radioaktiivsed ained 42, 64 jj
— elemendid 64
— read 65
radioaktiivsus 41, **42, 64**

radoon 42, 316, 328
Raoulti seadus 119, 122
rasked metallid 175
raskepagu 232, 290
raske vesi 213
rasvad 360
raua korrosioon 201
raua omadused 321, 322
rauatriaad 316
rauaühendid 322—324
raud 321
raudbetoon 262
raud looduses 317
raudmennik 322
raud-nikkelakumulaator 198, 199—200
reaktsioonid heterogeensetes süsteemides 101
reaktsiooni kiiruskonstant 93
reaktsiooni soojusefekt 29
— temperatuuritegur 95
redoksreaktsioonid 162 jj
redoksreaktsioonide võrrandid 164
redoksreaktsiooni iooniline skeem 169 jj
— molekulaarne skeem 168 jj
reduktsioon 163 jj
redutseerija 163
redutseerumine 163 jj
reenium 310, **314**
relaksatsioon 373
relaksatsiooniaeg 373
renaadid (VII) 314
resoolvaigud 357
roodium 316, **326**
rooste 202
roostevaba teras 207
rubiidium 216
rubiin 245
ruteenium 316, **326**
ruumalade suhete seadus 17
ruumvõre 86
ruumvõre sõlmpunktid 86
räbustajad 317
räni 255
ränimuld 258
räniorgaaniline kautšuk 369
räniorgaanilised ühendid 368
räniühendid 258—260

Savi 260
seebid 360
seebistumine 360
segagaas 386
segakristallid 179
segametall 248
sekundaarne amiin 363
seleen 296
sfaleriit 290
sideaine 374
π-sidemed 343, 344
σ-sidemed 343, 344
siirdeelemendid 37
sikatiivid 361
silaanid 258
silikageel 259
silitsiidid 258
siloksaanrühmitus 368
sinihape 255
sisesfäär 225
sitallid 319
skandium 247
smirgel 245
sooda 218
soogaas 333
soolade dissotsiatsioon 127
— hüdrolüüs 148—151
— lahustuvus vees 391
— nimetused 176, **396**
soola hüdrolüüsiaste 151
soolid 109, 153
soolide püsivus 157
soolutamine 160
solvaadid 110
solvatatsiooniteooria 110
spinn 52
spinni kvantarv 52
stannaadid 265, 266
statsionaarne orbiit 49, 50
stereoregulaarsed polümeerid 339
stibiin 283
strontsium 230
stüreen 346
sublimaat 240
suits 153
suitsev lämmastikhape 276
sulamid 179 jj
sulamite omadused 180
sulapagu 304
sulatiste elektrolüüs 174
sulfaadid 295
sulfiidid 291, 292
sulfiidmaakide särdamine 173
sulfitid 292
superfosfaat 280
suspensioonid 109
söe destruktiivne hüdrogeenimine 384
sööbeleelised 218
söögisooda 218
sünerees 159, 161
süngooniad 86
sünteetiline kautšuk 341
sünteetilised kiud 378
süsihappegaas 253
süsinik 251
süsinikdioksiid 253 jj
süsinikdisulfiid 254
süsiniktetrakloriid 335
süsinikuühendid 253—255
süsivesikud 366
süsivesinikud 333

Šeliit 301
Zootsiidid 280
Žavelli vesi 308

Tahkekütus 382
tahkekütuse utmine 383
tahke lahus 179, 183
tahunurkade jäävuse seadus 87
talk 231
tallium 241, **246**
tantaal 285
tarded 153, 159, 161
tasakaalukonstant 99
tasakaalu nihe 102 jj
tasakaalupotentsiaal 186
teemant 252
teflon 349
tehiskiud 378
tehneetsium 310, **314**
tekstoliit 376
telluur 296
teras 317
termiit 323
termiline analüüs 180
— dissotsiatsioon 213
termokeemia 30
— seadused 30
termokeemilised arvutused 30—33
— võrrandid 29
termoplastilised vaigud 357
termoreaktiivsed vaigud 357
termotuumareaktsioonid 73
tertsiaarne amiin 363
tetraetüülplii 217
tetrafluoroeteen 349
tetraklorometaan 335
tiiter 116
tiksotroopia 159
tina 264
tinakivi 264
tinatatud raud 206
tinaühendid 265, 266
tiofeen 332
titaan 268 jj
titaanvalge 271
tolueen 332, **345**
toomasräbu 320
toorium 249
transuraanid 250
treepel 353
triamiinid 363
trihapnik 288
triitium 213
trikloro metaan 335
trimetüülamiin 363
trükitina 267
tseerium 248, 249
tseesium 216, 217
tselluloid 368
tselluloos 366, **367**, 368
tselluloosi hüdrolüüs 367
tsemendi hüdrauliline moodul 261
tsemendi kivistumine 261
— tardumine 261
tsemendiklinker 261
tsement 261, 262
tsementiit 201, 318, 319
tsingjtud raud 238
tsingiühendid 238, 239
tsink 237—238
tsinkaadid 178
tsinkhelk 290
tsirkoonium 268 jj
tsoonsulatus 257
tsüaniidid 255
tsükloalkaanid 336
tsüklobutaan 336
tsükloheksaan 336
tsüklopentaan 336
tsüklopropaan 336
tugevad elektrolüüdid 127
Turnbulli sinine 323
tuuma-ahelreaktsioonid 70
tuumaenergia 70 jj, 250
tuumajõud 47
tuumakütus 72
tuumaprotsessid 73
tuumareaktor 71, **72**
tuumareaktsioonid 45
tõelised lahused 109
tärklis 366, 367
tärklise hüdrolüüs 367
täiteaine 374
tüüpilised elemendid 38
Tyndalli efekt 154, 155

Udu 153
ultramikroskoop 155
uraan 249
uranüül 250

Vaba radikaal 337
vahetusreaktsioonid elektrolüütide lahustes 139—141
vaht 153
vahtplastid 376
valge malm 319
valge plekk 264
valgud 365
valentselektronid 59
valents hapniku suhtes 38
valents vesiniku suhtes 38
valumalm 319
vanaadium 285
vase rafineerimine 220
vaseühendid 222—224
vask 219

vaskläik 290
vaskrähk 219
vaskvitriol 223
vastasioonid 155
vastasioonide adsorptsioonikiht 156
— difuusne kiht 156
vedelkütus 383
vee dissotsiatsioon 142
veegaas 209, 386
vee ioonkorrutis 142, 143
— jääkkaredus 235
— karbonaatne karedus 235
— karedus 234—235
— kõrvaldatav karedus 235
— mööduv karedus 235
— oleku diagramm 120, 121
— pehmendamine 235
— termiline dissotsiatsioon 213
— üldkaredus 235
vesi 211
vesiklaas 259
vesinik 208
vesinikeksponent 144
vesinikfosfaadid 279
vesinikhalogeniidid 306, 307
vesinikioonide kontsentratsioon 143, 144—146
vesinikkarbonaadid 254
vesinik looduses 208
— ~peroksiid 214
— ~reniid 315
— ~side 80
— ~sulfaadid 295
— ~sulfitid 292
— tekkemomendil 211
vesiniku isotoobid 213
vesinikupomm 73
vesiniku saamine 208, 209
vinüületanaat 359
vinüületüün 350
vinüülkloriid 349
vinüülplast 350
vinüülpolümeerid 338 jj
vinüülpolümerisatsioon 338
viskooskiud 379
viskoosse voolamise olek 371
viskoossiid 368
vismut 284
vismutiin 281
vismuti ühendid 284
vismutläik 281
vismutoksiidnitraat 285
vitriolid 296
vitrioliõli 294
volfram 301
volframaadid 302
volframiit 304
voolavustemperatuur 371
vulkaniseeritud kautšuk 377
võrekonstant 89
võresõlmed 86
võrkpolümeerid 370, 371
välissfäär 225
värnits 361
värvilised metallid 175
väävel 290
väävelsüsinik 254
väävliühendid 291—296
väärisgaasid 316, 327 jj

van der Waalsi jõud 85

Õhk 289
õlide hüdrogeenimine 361

Äädikas 358
äädikhappe essents 358

Õnant 365, 379

Ühealuselised alkoholid 352
— karboksüülhapped 357
ühesuunaline difusioon 117
ühtlane korrosioon 203
üleküllastunud lahus 111
ülepinge 193, 196
ülijuhtivus 175
ütrium 247

SISUKORD

Saateks 5

Sissejuhatus 7

I peatükk. Keemia põhiseadused 13
§ 1. M. V. Lomonossovi molekulaar-atomistlikud kujutlused 13
§ 2. Massi jäävuse seadus 13
§ 3. Koostise püsivuse seadus 14
§ 4. Ekvivalentide seadus 14
§ 5. Kordsete suhete seadus 16
§ 6. Daltoni atomistika 16
§ 7. Ruumalalised suhted keemilistel reaktsioonidel gaasiliste ainete vahel 16
§ 8. Avogadro seadus 17
§ 9. Molekulaar-atomistlik teooria ja allotroopia 17
§ 10. Gramm-molekul. Grammaatom 19
§ 11. Gaasiliste ainete molekulmasside määramine 20
§ 12. Aatommasside määramine 23
§ 13. Keemiline valem 26
§ 14. Keemiline võrrand 27
§ 15. Energeetilised nähtused keemilistel reaktsioonidel 29
§ 16. Termokeemilised arvutused 30

II peatükk. Perioodilisusseadus ja D. I. Mendelejevi elementide perioodilisuse süsteem. Aatomite ehitus 34

§ 17. D. I. Mendelejevi perioodilisusseadus 34
§ 18. Elementide perioodilisuse süsteem 36
§ 19. Perioodilisuse süsteemi tähtsus 39
§ 20. Aatomite ja molekulide olemasolu reaalsus 40
§ 21. Aatom — keeruline süsteem 40
§ 22. Aatomi ehituse nukleaarne teooria 42
§ 23. Aatomituumade laengud ja D. I. Mendelejevi perioodilisusseadus . 44
§ 24. Aatomituumade kunstlik lõhustamine. Aatomituumade koostis . . 45
§ 25. Aatomituumade tekkimise energia 47
§ 26. Bohri teooria 48
§ 27. Aatomite elektronkatted 51
§ 28. Aatomite ehitus ja elementide perioodilisuse süsteem 53
§ 29. Aatomite elektronkatete ehitus ja elementide keemilised omadused . 59
§ 30. Elementide omaduste perioodiline kordumine 61

III peatükk. Radioaktiivsus. Elementide muundumine 64

§ 31. Looduslik radioaktiivsus 64
§ 32. Kunstlik radioaktiivsus 66
§ 33. Uute elementide süntees 69
§ 34. Tuuma-ahelreaktsioonid ja tuumaenergia vabastamine 70
§ 35. Termotuumareaktsioonid 73

IV peatükk. Keemiline side ja molekulide ehitus. Aine kristalne olek . . 74

§ 36. Iooniline ehk elektrovalentne side 74
§ 37. Kovalentne side 76
§ 38. Keemilise sideme tekkimise mehhanism 77
§ 39. Koordinatiivne side 78
§ 40. Vesinikside 80
§ 41. Polaarsed ja mittepolaarsed molekulid 81
§ 42. Polarisatsioon 83
§ 43. Molekulidevahelised jõud 85
§ 44. Aine kristalne ja amorfne olek. Kristallide sisemine ehitus . . . 86

V peatükk. Keemiline kineetika ja keemiline tasakaal 92

§ 45. Keemiliste reaktsioonide kiirus 92
§ 46. Keemiline tasakaal 98
§ 47. Reaktsioonid heterogeensetes süsteemides 101
§ 48. Le Chatelier' printsiip 102
§ 49. Katalüüs 104
§ 50. Adsorptsioon 107

VI peatükk. Lahused 109

§ 51. Disperssed süsteemid. Tõelised lahused 109
§ 52. Lahustumise soojusefekt 110
§ 53. Lahustuvus 111
§ 54. Lahuste kontsentratsiooni väljendamise viisid 114
§ 55. Osmootne rõhk 117
§ 56. Lahuste aururõhk 118
§ 57. Lahuste külmumis- ja keemistemperatuur 120
§ 58. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 123
§ 59. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon 126
§ 60. Elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste 128
§ 61. Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant ja selle seos dissotsiatsiooni-astmega 131
§ 62. Astmeline dissotsiatsioon 134
§ 63. Ioonide aktiivsus 135
§ 64. Lahustuvuskorrutis 136
§ 65. Vahetusreaktsioonid elektrolüütide lahustes 139
§ 66. Vee ioonkorrutis 142
§ 67. Vesinikeksponent 144
§ 68. Indikaatorite mõiste 147
§ 69. Soolade hüdrolüüs 148

VII peatükk. Aine kolloidne olek 153

§ 70. Kolloidiahuste valmistamine ja nende omadused 154
§ 71. Koagulatsioon 158
§ 72. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste omadused 160

VIII peatükk. Redoksreaktsioonid 162

§ 73. Redoksreaktsioonide olemus 162
§ 74. Redoksreaktsioonide võrrandite koostamine 164
§ 75. Elektron-iooniline meetod redoksreaktsioonide iooniliste võrrandite koostamiseks 168

IX peatükk. Metallide üldomadused. Sulamid 173

§ 76. Metallide saamine 173
§ 77. Metallide omadused 174
§ 78. Sulamid 179

X peatükk. Elektrokeemia alused. Metallide korrosioon ja kaitsmine korrosiooni eest 185
§ 79. Galvaanielemendid 185
§ 80. Elektrolüüs 192
§ 81. Elektrolüüsi seadus 196
§ 82. Akumulaatorid 197
§ 83. Metallide korrosioon 200
§ 84. Metallide kaitsmine korrosiooni eest 204

XI peatükk. Perioodilisuse süsteemi esimene rühm. Vesinik 208

§ 85. Vesiniku asend perioodilisuse süsteemis. Vesinik looduses . . . 208
§ 86. Vesiniku saamine, omadused ja kasutamine 208
§ 87. Vesi 211
§ 88. Vesiniku isotoobid. Raske vesi 213
§ 89. Vesinikperoksiid 214
§ 90. Leelismetallid looduses. Leelismetallide saamine, omadused ja kasutamine 216
§ 91. Vask 219
§ 92. Kompleksühendid 224
§ 93. Hõbe 226
§ 94. Kuld 229

XII peatükk. Perioodilisuse süsteemi teine rühm. 230

§ 95. Berüllium ja magneesium 230
§ 96. Kaltsiumi alarühm 232
§ 97. Vee karedus 234
§ 98. Tsink ja kaadmium 237
§ 99. Elavhõbe 239

XIII peatükk. Perioodilisuse süsteemi kolmas rühm. 241

§ 100. Boor 241
§ 101. Alumiinium 243
§ 102. Galliumi alarühm 246
§ 103. Skandiumi alarühm 247
§ 104. Lantaniidid 247
§ 105. Aktiniidid 249

XIV peatükk. Perioodilisuse süsteemi neljas rühm 251

§ 106. Süsinik 251
§ 107. Räni 255
§ 108. Germaaniumi alarühm. Germaanium 262
§ 109. Tina 264
§ 110. Plii 266
§ 111. IV rühma kõrvalalarühma elementide omadused ja kasutamine . . 269

XV peatükk. Perioodilisuse süsteemi viies rühm 272

§ 112. Lämmastik 272
§ 113. Fosfor 278
§ 114. Arseeni alarühm. Arseen 281
§ 115. Antimon 283
§ 116. Vismut 284
§ 117. Vanaadiumi alarühma elementide omadused ja kasutamine . . . 285

XVI peatükk. Perioodilisuse süsteemi kuues rühm 287

§ 118. Hapnik 287
§ 119. Õhu koostis ja omadused 289

§ 120. Väävel 290
§ 121. Seleen ja telluur 296
§ 122. Kroom 297
§ 123. Molübdeen 300
§ 124. Volfram 301

XVII peatükk. Perioodilisuse süsteemi seitsmes rühm 303

§ 125. Halogeenid. Halogeenid looduses. Halogeenide saamine, omadused ja kasutamine 303
§ 126. Mangaan 310
§ 127. Tehneetsium. Reenium 314

XVIII peatükk. Perioodilisuse süsteemi kaheksas rühm 316

§ 128. Raud looduses. Malm. Teras 317
§ 129. Kõrgahjuprotsess 317
§ 130. Terase tootmine malmist 319
§ 131. Raua omadused 321
§ 132. Koobalt ja nikkel 324
§ 133. Plaatinametallid 326
§ 134. Väärisgaaside omadused ja kasutamine 327

XIX peatükk. Orgaanilised ühendid. Polümeeride keemia ja polümeersed materjalid 330

§ 135. Keemilise struktuuri teooria põhisätted ja orgaaniliste ühendite klassifikatsioon 330
§ 136. Süsivesinikud. Alkaanid (parafiinid) ehk küllastunud süsivesinikud 332
§ 137. Tsükloalkaanid 336
§ 138. Alkeenid ehk olefiinid 336
§ 139. Polümerisatsioonireaktsiooni mehhanismist. Vinüülpolümeerid . . 337
§ 140. Dieenid (diolefiinid). Kautšuk 341
§ 141. Alküünid 342
§ 142. Areenid ehk aromaatsed süsivesinikud 344
§ 143. Kopolümerisatsioon 347
§ 144. Halogeenderivaadid 348
§ 145. Alkoholid ja fenoolid. Eetrid 351
§ 146. Aldehüüdid ja ketoonid 354
§ 147. Polükondesatsioon 356
§ 148. Karboksüülhapped (karboonhapped) 357
§ 149. Amiinid 362
§ 150. Aminohapped 364
§ 151. Valgud 365
§ 152. Süsivesikud 366
§ 153. Räniorgaanilised ühendid 368
§ 154. Polümeeride üldised omadused 370
§ 155. Polümeeride kasutamise tähtsamad suunad 374

XX peatükk. Kütused 382

§ 156. Kütuste põhiliigid. Tahkekütus 382
§ 157. Vedelkütus 383
§ 158. Gaaskütus 385

Lisad 388

Михаил Стругацкий, Борис Надеинский. ОБЩАЯ ХИМИЯ. Художественное оформление Т. Ару. Перевели с русского Л. Имелик, Х. Лаанпэрэ, А. Суйт, Л. Суйт. На эстонском языке. Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetaja I. Pikas. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja M. Tammes. Korrektor M. Kristian. Laduda antud 18. VII 1968. Trükkida antud 10. I 1969. Kohila Paberivabriku trükipaber nr. 2, 60×90/16. Trükipoognaid 26,0. Arvestuspoognaid 26,67. Trükiarv 10 000. Tellimuse nr. 3764. H. Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli tn. 17/19. I. Hind 95 kop.

D. MENDELEJEVI ELEMENTIDE

PERIOODID	READ	KEEMILISTE I	II	III	IV	V
1	I	1 **H** VESINIK 1,00797 1				
2	II	3 **Li** LIITIUM 6,939 1 2	4 **Be** BERÜLLIUM 9,0122 2 2	5 **B** BOOR 10,811 3 2	6 **C** SÜSINIK 12,01115 4 2	7 **N** LÄMMASTIK 14,0067 5 2
3	III	11 **Na** NAATRIUM 22,9898 1 8 2	12 **Mg** MAGNEESIUM 24,312 2 8 2	13 **Al** ALUMIINIUM 26,9815 3 8 2	14 **Si** RÄNI 28,086 4 8 2	15 **P** FOSFOR 30,9738 5 8 2
4	IV	19 **K** KAALIUM 39,102 1 8 8 2	20 **Ca** KALTSIUM 40,08 2 8 8 2	21 **Sc** SKANDIUM 44,956 2 9 8 2	22 **Ti** TITAAN 47,90 2 10 8 2	23 **V** VANAADIUM 50,942 2 11 8 2
	V	29 **Cu** VASK 63,54 1 18 8 2	30 **Zn** TSINK 65,37 2 18 8 2	31 **Ga** GALLIUM 69,72 3 18 8 2	32 **Ge** GERMAANIUM 72,59 4 8 8 2	33 **As** ARSEEN 74,9216 5 18 8 2
5	VI	37 **Rb** RUBIIDIUM 85,47 1 8 18 8 2	38 **Sr** STRONTSIUM 87,62 2 8 18 8 2	39 **Y** ÜTRIUM 88,905 2 9 18 8 2	40 **Zr** TSIRKOONIUM 91,22 2 10 18 8 2	41 **Nb** NIOOBIUM 92,906 1 12 18 8 2
	VII	47 **Ag** HÕBE 107,870 1 18 18 8 2	48 **Cd** KAADMIUM 112,40 2 18 8 8 2	49 **In** INDIUM 114,82 3 18 18 8 2	50 **Sn** TINA 118,69 4 18 18 8 2	51 **Sb** ANTIMON 121,75 5 18 18 8 2
6	VIII	55 **Cs** TSEESIUM 132,905 1 8 18 18 8 2	56 **Ba** BAARIUM 137,34 2 8 18 18 8 2	57 **La** * LANTAAN 138,91 2 9 18 18 8 2	72 **Hf** HAFNIUM 178,49 2 10 32 18 8 2	73 **Ta** TANTAAL 180,948 2 11 32 18 8 2
	IX	79 **Au** KULD 196,967 1 18 32 18 8 2	80 **Hg** ELAVHÕBE 200,59 2 18 32 18 8 2	81 **Tl** TALLIUM 204,37 3 18 32 18 8 2	82 **Pb** PLII 207,19 4 18 32 18 8 2	83 **Bi** VISMUT 208,980 5 18 32 18 8 2
7	X	87 **Fr** FRANTSIUM [223] 1 8 18 32 18 8 2	88 **Ra** RAADIUM [226] 2 8 18 32 18 8 2	89 **Ac** ** AKTIINIUM [227] 2 9 18 32 18 8 2	104 [260] 2 10 32 32 18 8 2	

* LANTA

58 **Ce** TSEERIUM 140,12 2 8 20 18 8 2	59 **Pr** PRASEODÜÜM 140,907 2 8 21 18 8 2	60 **Nd** NEODÜÜM 144,24 2 8 22 18 8 2	61 **Pm** PROMEETIUM [145] 2 8 23 18 8 2	62 **Sm** SAMAARIUM 150,35 2 8 24 18 8 2	63 **Eu** EUROOPIUM 151,96 2 8 25 18 8 2	64 **Gd** GADOLIINIUM 157,25 2 9 25 18 8 2

* * AKTI

90 **Th** TOORIUM 232,038 2 10 18 32 18 8 2	91 **Pa** PROTAKTIINIUM [231] 2 9 20 32 18 8 2	92 **U** URAAN 238,03 2 9 21 32 18 8 2	93 **Np** NEPTUUNIUM [237] 2 9 22 32 18 8 2	94 **Pu** PLUTOONIUM [244] 2 8 24 32 18 8 2	95 **Am** AMERIITSIUM [243] 2 8 25 32 18 8 2	96 **Cm** KÜÜRIUM [247] 2 9 25 32 18 8 2

PERIOODILISUSE SÜSTEEM

ELEMENTIDE RÜHMAD	VI	VII	VIII			ELEKTRONI-KIHID
		(H)	**He** 2 HEELIUM 4,0026 2			K
	O 8 HAPNIK 15,9994 6 2	**F** 9 FLUOR 18,9984 7 2	**Ne** 10 NEOON 20,183 8 2			L K
	S 16 VÄÄVEL 32,064 6 8 2	**Cl** 17 KLOOR 35,453 7 8 2	**Ar** 18 ARGOON 39,948 8 8 2			M L K
	Cr 24 KROOM 51,996 1 13 8 2	**Mn** 25 MANGAAN 54,9381 2 13 8 2		**Fe** 26 RAUD 55,847 2 14 8 2	**Co** 27 KOOBALT 58,9332 2 15 8 2	**Ni** 28 NIKKEL 58,71 2 16 8 2	N M L K
	Se 34 SELEEN 78,96 6 18 8 2	**Br** 35 BROOM 79,909 7 18 8 2	**Kr** 36 KRÜPTOON 83,80 8 18 8 2				N M L K
	Mo 42 MOLÜBDEEN 95,94 1 13 18 8 2	**Tc** 43 TEHNEETSIUM [99] 2 13 18 8 2		**Ru** 44 RUTEENIUM 101,07 1 15 18 8 2	**Rh** 45 RODIUM 102,905 1 16 18 8 2	**Pd** 46 PALLAADIUM 106,4 0 18 18 8 2	O N M L K
	Te 52 TELLUUR 127,60 6 18 18 8 2	**I** 53 JOOD 126,9044 7 18 18 8 2	**Xe** 54 KSENOON 131,30 8 18 18 8 2				O N M L K
	W 74 VOLFRAM 183,85 2 12 32 18 8 2	**Re** 75 REENIUM 186,2 2 13 32 18 8 2		**Os** 76 OSMIUM 190,2 2 14 32 18 8 2	**Ir** 77 IRIIDIUM 192,2 2 15 32 18 8 2	**Pt** 78 PLAATINA 195,09 1 17 32 18 8 2	P O N M L K
	Po 84 POLOONIUM [209] 6 18 32 18 8 2	**At** 85 ASTAAT [210] 7 18 32 18 8 2	**Rn** 86 RADOON [222] 8 18 32 18 8 2				P O N M L K
							Q P O N M L K

NIIDID 58–71

Tb 65 TERBIUM 158,924 2 9 26 13 8 2	**Dy** 66 DÜSPROOSIUM 162,50 2 8 28 18 8 2	**Ho** 67 HOLMIUM 164,930 2 8 29 18 8 2	**Er** 68 ERBIUM 167,26 2 8 30 18 8 2	**Tu** 69 TUULIUM 168,934 2 8 31 18 8 2	**Yb** 70 ÜTERBIUM 173,04 2 8 32 18 8 2	**Lu** 71 LUTEETSIUM 174,97 2 9 32 18 8 2	P O N M L K

NIIDID 90–103

Bk 97 BERKEELIUM [247] 2 9 26 32 18 8 2	**Cf** 98 KALIFORNIUM [251] 2 8 28 32 18 8 2	**Es** 99 EINSTEINIUM [254] 2 8 29 32 18 8 2	**Fm** 100 FERMIUM [253] 2 8 30 32 18 8 2	**Md** 101 MENDELEEVIUM [254] 2 8 31 32 18 8 2	**(No)** 102 NOBEELIUM [255] 2 8 32 32 18 8 2	**Lw** 103 LAVRENTSIUM [257] 2 9 32 32 18 8 2	Q P O N M L K

A
29653
3035831

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00303583 1