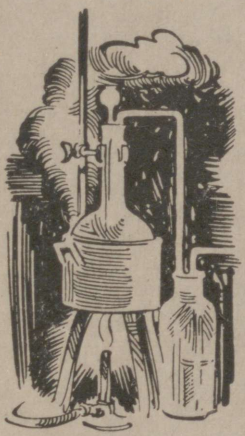
B. V. NEKRASSOV

# ÜLDINE KEEMIA

## II

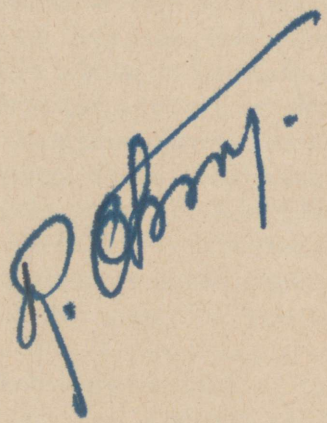


RK

„TEADUSLIK KIRJANDUS"

B. V. NEKRASSOV
KEEMIATEADUSTE DOKTOR

# ÜLDINE KEEMIA
# I



RK „TEADUSLIK KIRJANDUS"
TARTU, 1947

Algupärand on NSVL RKN juures asuva Kõrgemate Koolide Üleliidulise Komitee poolt lubatud õpikuna kõrgemais koolides keemia erialadel. Venekeelse viienda, 1939. aasta stereotüüpse väljaande järgi tõlkinud dr. O. Kirret'i üldredaktsioonil keemikud J. Anso, A. Avaste, E. Rannak ja R. Valdek.

Raamat on mõeldud kõrgemate koolide keemia-osakondadele üldise (anorgaanilise) keemia õppe-käsiraamatuks. Selles esitatud laialdane faktiline ja teoreetiline materjal põhineb tänapäeva teaduslikul metoodikal ja aine ehituse õpetuse arengul.

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

## Esimese trüki*) eessõnast.

„Tunnetusteoorias, nagu kõigil teistelgi teaduse aladel, tuleb arutleda dialektiliselt, s. o. meie tunnetust ei tule pidada mitte valmiks ja muutumatuks, vaid tuleb eritleda, mil viisil m i t t e t e a d m i s e s t kujuneb t e a d m u s, mil viisil mittetäielik ja ebatäpne teadmus muutub täielikumaks ja täpsemaks" (L e n i n, „Materialism ja empiriokritiitsism").

Keemiku-eriteadlase kasvatamisel kuulub üldisele (anorgaanilisele) keemiale erakordselt tähtis osa: just selle, ajaliselt esimese kursuse läbivõtmisel peab üliõpilase mõtlemine kohe õigesti suunduma täiesti ajakohaseile rööpaile. Mitte väiksem pole tema osa ka paljude teiste alade eriteadlaste kasvatamisel, kelledele on vaja anda lühike, kuid õige ning ajakohane kujutlus keemiast kui tervikust. See kohustab hoolikalt kavandama ja kasutama kõiki teid selleks, et koostada niisugune kursus, mis vastaks sotsialistliku ülesehitustöö ajajärgu nõudeile.

Eelkõige on mõistetav, et see peab olema kooskõlas dialektilise materialismi teadusliku metodoloogiaga. Öeldu konkreetne tähendus selgub epigraafist ja järgmistest Engelsi ja Lenini väljenditest: „Metafüüsikale on asjad ja nende mõttelised peegeldused, s. o. mõisted kui üksikud, m u u t u m a t u d, tardunud ja kord alatiseks antud objektid...". Dialektika aga vaatleb „asju ja nende mõistelisi peegeldusi peamiselt nende vastastikuses seotuses, nende aheldumises, nende liikumises, nende tekkimises ja kadumises" (E n g e l s). „Formaalne loogika ... tuletab formaalsed seletused, olles juhitud sellest, mis on tavalisem või mis sagedamini silma torkab, ja piirdub sellega. Dialektiline loogika aga nõuab meilt edasiminekut. Selleks, et tõeliselt mõista objekti, on vaja haarata, uurida kõiki tema külgi, kõiki tema seoseid ja „vahendusi". Me ei saavuta seda kunagi täielikult, kuid igakülgsuse nõue hoiatab meid ette vigade ja kärbumise eest. Seda esiteks. Teiseks, dialektiline loogika nõuab objekti võtmist tema arengus, „iseliikumises"... muutumises. Kolmandaks, kogu inimlik prak-

*) Ilmunud aastal 1934.

tika niihästi kui tõe kriteerium kui ka objekti seose määraja sellega, mis on inimesele vajalik, peab viima objekti täielikule „määramisele". Neljandaks, dialektiline loogika õpetab, et pole olemas „abstraktset" tõde, vaid tõde on alati „konkreetne" (L e n i n). Niisiis, üldse „ei seisa ülesanne mitte selles, et loodusele sisestada dialektilisi seadusi väljastpoolt, vaid selles, et leida neid temas ja arendada neid temast" (E n g e l s).

Aastat 35 tagasi sundis klassikalise füüsikalise keemia kiire areng loobuma puhtkirjeldavast esitusviisist, mis oli omane möödunud sajandi õpikuile, ja tingis anorgaanilise keemia kursuse ümberkujundamise vastavalt uutele vooludele, muutes selle nõnda ü l d i s e keemia kursuseks. Kuid selle ümberkujundamise teostasid Ostwald ja tema järglased nn. „energeetilise kooli" vaimus, mis ammutas oma orientatsiooni Mach'i idealistlikust filosoofiast. Teiselt poolt jäi materjali käsitlemise iseloom, kuigi ta lakkas olemast puhtkirjeldav ja lülitas enesesse mõningaid teooria elemente, ometi vormilis-dogmaatiliseks.

Tänapäeval on kindlalt esile kerkinud vajadus üldise keemia kursuse uueks põhjalikuks ümberkujundamiseks. Kõnelemata „energeetilise kooli" metodoloogilise orientatsiooni kõigiti ilmsest kõlbmatusest, kohustab meid selleks ka kiire areng meie teadmistes aine ehitusest. Kui käesoleva sajandi esimesel veerandil teoreetiline keemia tegeles peaaegu ainuüksi t a s a k a a l u d e uurimisega, siis nüüd on raskuspunkt nihkunud e l e m e n t a a r s e t e p r o t s e s s i d e kulgemise iseloomu uurimisele. Kui varem teoreetilised kujutlused toetusid molekulaarsete vormide j ä i k u s e l e, siis nüüd, vastupidi, peetakse aluseks nende m u u t l i k k u s t. Kõik see ei peegeldu peaaegu üldse vana tüüpi õpikuis ja meie kõrgemaist koolidest väljuvaist meie tormiliselt areneva tööstuse komandöridest ja organisaatoreist läheb see lihtsalt mööda. Ometi on silmanähtav, et „meie oleme võimelised eesrindlikele kapitalistlikele maadele järele jõudma ja neid ületama ainult sel juhul, kui võime noorte eriteadlaste laiu masse k i i r e m i n i ja t ä i e l i k u m a l t relvastada kõige moodsama teooriaga". Sellepärast tuleb ka õpikud nii koostada, et „teoreetiline töö mitte ainult ei jõuaks praktikale järele, vaid temast isegi ette, relvastades meie praktikuid nende võitluses sotsialismi võidu eest" (S t a l i n).

Kohe kerkib siin esile põhimõtteline küsimus õpikusse lülitatavate teadmiste iseloomust. Väga levinud on mõte, et õppijaile tuleb anda ainult kindlalt tuntud ja vaieldamatuid fakte ja teoreetilisi kujutlusi. Aga selleks, et mingi uus mõte saavutaks teatud ajal „vaieldamatuse" tunnustuse, kulub tavaliselt mitte vähem kui kümme aastat. Ainult sääraste „kindlate" kujutluste lubamine õpikusse tähendaks seepärast, et üli-

õpilasele esitatav materjal osutuks elust mahajäänuks vähemalt 15 aastat. Vaevalt tarvitseb eriti rõhutada, et seesuguses olukorras ülikoolis antav teooria mitte ainult ei või ette jõuda praktikast, vaid sörgib alati tema sabas. See tingib m ö ö d a p ä ä s m a t u l t mõningate seni veel hüpoteetiliste ning mitteüldkehtivate kujutluste lülitamist tänapäeva nõuete tasemel seisvasse õppekursusse.

Viimasele asjaolule ei tule aga mitte vaadata kui „paratamatule pahele". Vaieldavate ja veel mitteküllaldaselt selgitatud olukordade esitamine stimuleerib nende kriitilisele hindamisele, järeleproovimisele ja edasisele läbitöötamisele, seega kaasa mõjudes teadlikule ja aktiivsele probleemi lahenduse arengule. Selle asemel et lihtsalt „omandada", harjub üliõpilane „a r u t l e m a", mis esitab talle hoopis teissuguse töökvaliteedi, tõstes töö kõrgemale astmele. Huvitavaid teooriaid, mis võimaldavad teha praktilisi järeldusi, on vaja võimalikult kiiremini viia õppiva noorsoo massidesse, sest ainult sel teel saavutame nende maksimaalse kasutamise. Teiselt poolt on see vajalik ka hüpoteeside eneste kiireimaks arenguks laialise järeleproovimise alusel, sest „antud loodusnähtuse käsituse õigsust võime tõestada sellega, et me selle ise tekitame, selle välja kutsume tema enese tingimustest ja sunnime seda meie sihte teenima" (E n g e l s).

Üliõpilastele õppematerjali sügavama valdamise nõude esitamisest üksi on aga vähe — tuleb anda neile reaalsed võimalused selle nõude täitmiseks. Tänapäeval on see võimalus täiesti tagatud keemia kui k e s k k o o l i sundusliku (ja küllaldaselt suure ulatusega) õppeaine kaudu. Seejuures on enesestmõistetav, et üliõpilast ei suuda iialgi rahuldada niisugune ülikooli kursus, mis k v a l i t a t i i v s e l t millegi (või peaaegu millegi) poolest ei erine juba omandatust, andes materjali ainult teataval määral suuremas ulatuses.

Esitatust tuletub jällegi vajadus ülikoolide (kõrgemate õppeasutiste) vastavaid kursusi kuni põhialusteni ümber kujundada ja suurimal määral just ü l d i s e s keemias. Antud tingimustes on selliseks teeks üldises keemias nende k e e m i l i s e f ü ü s i k a saavutuste omandamine, mida võib vahetult kasutada tavalise keemilise materjali käsitlemisel. Vaadeldava kursuse läbivõtmise tulemusena peab üliõpilane teatava hulga faktiliste andmete kõrval omandama k v a l i t a t i i v s e l k u j u l põhiteadmisi ka aine siseehituse moodsast õpetusest. Kõrgemaist õppeasutistest väljuvaile eriteadlastele-mittekeemikuile tagab see täiesti küllaldase tutvuse tänapäeva keemiaga. Üliõpilasele-keemikule annab see võimaluse füüsika-

lise keemia kursuse läbivõtmisel koondada tähelepanu nähtuste kvantitatiivsele küljele.

Seni on üldine keemia jäänud puhtkirjeldavaks distsipliiniks, mille ainsaks ülesandeks on olnud kogemustest tuntud faktide koondamine ja süstematiseerimine. Saadud andmed esitati nende lihtsa dogmaatilise loendi kujul üksikute väikeste ala-peatükkide kaudu, mis ei olnud omavahel loogiliselt kuidagi seotud. Loomulikult stimuleeris see ka materjali omandamise teatavat vormi, nimelt selle vormilist meelespidamist.

Tänapäeval, kus üldine keemia on juba küllaldaselt rikastunud teoreetiliste kujutluste poolest, peab teisenduma ka selle selgitamise meetod. On ilmselt vajalik üritada seda, et nii kogu kursus kui ka selle üksikud osad moodustaksid seoselise terviku, aga mitte lihtsalt faktiliste andmete ja teoreetiliste juhtlausete kogumiku. Sellepärast on vaja igati püüda kursust mitte lihtsalt „esitada", vaid seda loogiliselt arendada, mis on eriti tähtis (ja samuti kergesti teostatav) teoreetiliste küsimuste käsitlemisel. Oleks ülimalt soovitav õppijaid ligindada sellele teele, mida mööda on võrdlemata aeglasemalt kulgenud uuritav teadus ise. Seoses sellega tuleb eriti hoolikalt hoiduda igasugustest etteruttamistest ja üritustest ühe või teise küsimusega alatiseks lõpule jõuda, „kohe välja tuues" kõik temasse puutuva.

On hästi teada, et sügavamini, selgemini ning kergemini omandatakse see, mis on huvitav. Järelikult on selleks, et „õppimisjuur" lakkaks olemast mõru, vaja ainet teha õppijale huvitavaks, selgitades küllaldaselt tema tähendust poliitilise elu mitmetel aladel, juhtides sellele tähelepanu kursuse kestel rea lühikeste märkuste kaudu. Samaaegselt tuleb muidugi hoolikalt hoiduda selgituse laialivalgumisest ja õpikust kindlasti välja lülitada igasugune üleliigne „vesi", mis ainult segaks tähelepanu koondamist.

On vaja õpetada üliõpilast mitte lihtsalt ainet pähe õppima, vaid selle üle mõtlema. Sellepärast on äärmiselt tähtis, et õpilase eakuse kasvades muutuks ka õppeaine selgitamise iseloom üha kindlamaks. Kui kursuse algul on soovitav materjali käsitlemine, mis oma mõistetavuselt on ligidane keskkooli elementaarseile õpikuile, siis kursuse lõpul on otstarbekas seda ligindada teaduslike artiklite stiilile. Aine esitamise iseloom peab üliõpilaselt alati nõudma visa tööd ja viimase kaudu ühtlasi tagama aine omandamise reaalsed võimalused.

Säärase distsipliini puhul, nagu seda on üldine keemia, omab erakordse tähtsuse selgituse näitlikkus. See peab olema tagatud eel-

kõige raamatus esitatud hästi valitud ja kujundatud illustratsioonide, skeemide ja diagrammide hulgaga (mis on eriti tähtis õpiku kasutamisel kirja teel õppimiseks või enesetäiendamiseks, iseõppimiseks). Mitte vähem tähtis ei ole ka teoreetilise materjali orgaaniline seos laboratoorsete töödega. Lõpuks annab erakordselt efektseid tulemusi hulgaline mudelite kasutamine aine selgitamisel.

Ainult mudel-esitiste abil võib juba esimestest sammudest alates üliõpilast juhtida moodsate ideede maailma ja õpetada teda keemilisi nähtusi vaatlema just sellelt vaatepunktilt, aga mitte nii, nagu neile vaadati 20—30 aastat tagasi. Kuigi ka mudel-esitised ei ole muidugi suutelised haarama keemia kogu kogemuste materjali ja peegeldama seda täielikult, avavad nad ometi paljudel juhtudel enam võimalusi esimesel pilgul erisugustena näivate andmete kui ka mõningate üldolukordade tulemuste süstematiseerimiseks, millede kasutamisel võib ette aimata ühtede või teiste ainete keemilist käitumist antud tingimustes. Teiselt poolt võimaldavad mudel-esitised üliõpilastel tajuda aine omadusi mitte puhtvormiliselt (nagu see paratamatult toimus varemail aegadel), vaid seoses aine sisemise ehitusega. Niiviisi luuakse eeldused selleks, et lihtsalt aine meelespidamise asemel areneks üliõpilasel keemiline mõtlemine, mis osutub kursuse peaülesandeks, sest tulevane eriteadlane peab keemiat mitte ainult teadma, vaid — mis on peaasi — seda valdama. Valdamine on võimalik ainult sel juhul, kui kursuse läbivõtmise järel õppija pähe ei jää mitte abstraktne teooria ja sellest lahus seisvad lõigud faktilistest andmetest, vaid tekib elav ning ülevaatlik kujutlus aine sisemise ehituse seosest tema omadustega. Ei ole kahtlust, et seda ongi vaja kõigiti üritada.

Esmajärjekorras peab kursuse ehitus ise tagama selle loogilise arendamise võimalust. Viimase loomulikuks aluseks üldise keemia puhul osutub perioodilisuse-seadus. Sellepärast ei saa tema õpikusse asetamise küsimust rahuldavalt lahendada valemi „või-või“ järgi (algusse, keskele või lõppu). Vaadeldes perioodilisuse-seadust kui põhilist teejuhti, peame temast juhinduma kogu kursuse ulatuses.

Dialektilise metodoloogia nõue, haarata materjali mitmekülgselt, iseenesest kohustab meid kursust rajama küllaldaselt laiale teoreetilisele ja katselisele alusele. Selleks kohustab ka vajadus mitte ainult järele jõuda eesrindlikele kapitalistlikele maadele, vaid neid ka ületada.

Ometi on enesestmõistetav, et kõik kursuses pakutavad teadmised ei või oma tähenduselt olla võrdse väärtusega mingi eriteadlase üldisele keemilisele ettevalmistusele. Siit tuleneb kahesuguse kirja kasutamise otstarbekus raamatus. Suure trükiga kiri sisaldab ainult

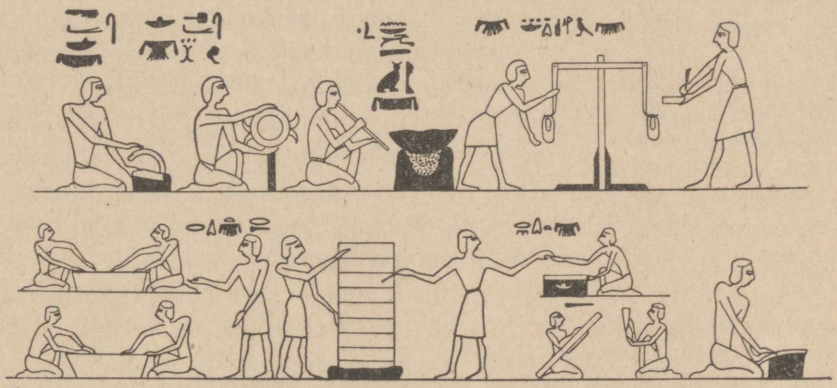
teadmiste miinimumi, mis on vajalik mingi kursuseosa omandamiseks, kuna väikese kirjaga materjal osutub täiendavaks, mis on tähtis üksikuile spetsiaalsustele või moodustab enesest põhikursuse laienduse ning süvenduse. Viimane on eriti soovitav selleks, et raamatut saaksid kasutada juba tööstuses töötavad eriteadlased: kõrgema õppeasutise õpik peab olema koostatud nõnda, et ta võiks olla käsiraamatuks mitte ainult õppimise ajal, vaid ka edaspidises praktilises töös.

Lähtudes esitatud aluseist ongi püütud koostada käesolev kursus. Vaevalt võib kahelda selle ülesande teostamise erakordses raskuses. Kogu materjali kriitilise läbitöötamise kõrval tuli eeskätt tunduvalt edasi arendada üksikuid teoreetilisi kujutlusi ja otsida uusi teid viimaste alusel faktiliste andmete käsitlemiseks. Seoses sellega sisaldab raamat mõningais kohtades vajaduse kohaselt küllalt palju autori isiklikke teoreetilisi uurimisi.

Mai 1934.

# I. Sissejuhatus. Aatom-molekulaarne teooria.

§ 1. **Keemia arengu teid.** Meile teada olevail andmeil sündis teadus ainetest ja nende muutustest Egiptuses, milline maa oli muistses maailmas tehniliselt eesrindlikum. Tööstusharud, nagu väärismetallide töötlemine, klaasivalmistus ja värvimine, olid seal tähelepandavalt arenenud juba kaua enne meie ajaarvamise algust. Need tööstused teenindasid ainult eesõigustatud klasse. Sellepärast peeti keemiat „jumalikuks" teaduseks ja teda hoidsid usujüngrid täielikult enda käes ega pühendanud kõrvalseisjaid oma teadmiste saladustesse.



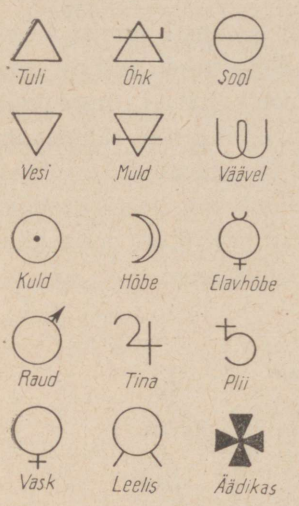
Joon. 1. Kulla tootmine ja töötlemine muistses Egiptuses.

Siiski imbusid üksikud keemia-alalised teadmised Egiptuse naabermaadesse. Eriti edukalt omandasid neid araablased. Nemad nimetasid esialgse „keemia" „alkeemiaks", lisades sõna ette araabia keelele iseloomuliku silbi „al". Järgnevalt hakati nimetusega „alkeemia" iseloomustama kogu suurt ajajärku keemia arengus.

Euroopa alkeemia sünd toimus nähtavasti IV sajandil m. a. j., kuid enam-vähem tuntud alkeemikuks tuleb pidada Geber'it, kes elas VIII sajandil. Geber oli andekas uurija, ta avastas väävel- ja lämmastikhappe ja valmistas ning uuris esimesena soolasid. Temalt meieni säilinud teosed

on kirjutatud lihtsas ning selges keeles, vastupidi hilisemate alkeemikute raamatuile.

Alkeemia edaspidise arengu mõistmiseks on tarvilik lühidalt tutvuda tingimustega, milledes alkeemikud pidid töötama. Teatavasti tekib teadus tegeliku elu nõudeist ja areneb tema otsesel mõjustusel. Keskaegne Euroopa tööstus oli väikekäsitööstuslik, omades suletud tsunfti iseloomu. Tehniliselt oli ta täielikult ehitatud isalt pojale edasiantavaile retseptidele, ei ilmutanud vajadust teaduslikult juhitav olla ega olnud isegi võimeline kasutama seesugust juhtimist oma tsunftilise ehituse, laialipillatuse ja konservatiivsete traditsioonide tõttu. Teiselt poolt arenesid kaubanduslikud suhted idamaadega keskajal juba võrdlemisi laialt. Arenematu transpordi tõttu veeti Euroopasse keskajal sisse peaaegu ainult luksusesemeid ja nende eest tasuti samuti peaaegu ainult kullaga — samuti transpordiraskustest tingitult. Selle tõttu kujunesid eeldused kogu alkeemikute uurimistöö suunamiseks kitsale teele — „filosoofilise kivi" leiutamisele, mis oleks võimeline iga metalli kullaks muutma. Selle tööga eemaldusid alkeemikud tegeliku elu nõudeist kui tervikust. Viimase asjaolu tõttu jäid nad ilma tähtsaimast relvast — tegeliku elu kriteeriumist, mis oleks võimaldanud nende teoreetilisi kujutlusi kontrollida praktikasse rakendamise teel. Tulemuseks oli see, et kõik alkeemikute vaated toetusid Aristotelese filosoofia vananenud loodusteaduslikele dogmadele.



Joon. 2. Alkeemilised tähistised.

Aristotelese (384—322 e. m. a.) järgi osutuvad looduse põhiliseks alguseks abstraktsed „printsiibid", nimelt soojus, külmus, kuivus ja niiskus. Kombineerides neid paarikaupa ja jagades nendega „ürgmateeriat", esitas Aristoteles neli „põhilist elementi": maa (muld), tuli, õhk ja vesi, nagu see nähtub järgnevast skeemist:

kuivus

maa tuli

külmus soojus

vesi õhk

niiskus

Neile Aristotelese printsiipidele lisasid alkeemikud veel lahustuvuse (sool), põlevuse (väävel) ja metalsuse (elavhõbe).

Üldse lubas alkeemikute idealistlik süsteem arvestada iga aine saamist põhiliste printsiipide lihtsa kombineerimise teel teatavas proportsioonis. Seepärast ei tule imestada, et usk imepärase „filosoofilise kivi" valmistamise võimalusse oli tollal üldlevinud ja kõigutamatu. Kogu tegelik alkeemikute töö oli suunatud „filosoofilise kivi" saamisele. Neis fantastilistes otsingutes avastasid alkeemikud palju uusi aineid (peamiselt soolasid) ja töötasid välja nende puhastamise põhilised meetodid. Selles seisavadki alkeemilise perioodi tulemused. Kahjuks hoidsid alkeemikud oma tööde tulemusi karmilt saladuses. Sellepärast ei saanud palju nende teaduslikust pärandist teatavaks hilisemaile uurijaile ja avastati viimaste poolt uuesti.

1) Meieni ulatuvad alkeemikute teosed on kirjutatud niivõrd uduses keeles ja keemia on neis nii läbi põimitud müstikaga, et tihti on täiesti võimatu neid dešifreerida. Näiteks olgu „filosoofilise kivi" valmistamiseks üks vähem segane retsept, mis „selguse mõttes" oli esitatud punktide kaupa: 1) Me ühendame, s. o. teeme A kehast ja Merkurist. 2) Me mädandame ja keedame öeldud A-d kahekordses kuumuses. 3) Peale seda kui ta on mädandatud ja läbi keedetud, lahendame teda. 4) Peale lahendamist eraldame ja jaotame teda. 5) Peale tema eraldamist ja jaotamist küürime ja puhastame teda. Mis asjad on „A" ja „keha", see jäi lugeja mõistatada.

Alkeemikute seas kehtinud traditsiooni mõju tugevust illustreerib hästi järgmine huvitav fakt. Kui juba alkeemia loojangul, XV sajandil V. Valentinus (avastas muuseas soolhappe) esimesena valmistas muiste tundmatu metalli — antimoni, keeldusid kaasaegsed seda tunnustamast „omaette" metallina, sest selle jaoks ei jätkunud vastavat planeeti. Arusaamatus seisis selles, et juba egiptlastel tarvitusel olnud seitse metalli olid alkeemikute kujutluses lahutamatult seoses seitsme muiste tuntud taevakehaga päikesesüsteemist:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kuld | Hõbe | Vask | Raud | Tina | Plii | Elavhõbe |
| Päike | Kuu | Veenus | Mars | Jupiter | Saturn | Merkur |

See seos, mis segas antimoni tunnustamist omaette metallina, tingis ka astroloogia (tähtede järgi ennustamise) tunduva mõju alkeemiale, millest suuresti olenes alkeemiliste operatsioonide ja kogu alkeemikute teoste müstiline jume.

Alkeemia ümbersünd toimus XVI sajandi algul hüüdlause järgi „avasilmi praktikasse". Eelduseks sellele oli ühiskondliku struktuuri muutus. Feodaalse korra raamidest väljapoole kasvanud töötavate jõudude areng edutas võimule tol ajal noore ning progressiivse kaubandusliku ja osalt tööstusliku kodanluse klassi. Viimase huvides oli kõigi teede maksimaalne kasutamine toodangu edaspidiseks kasvuks ja kaubavahetuse kergendamiseks. Tekkis vajadus laiaks kogemuste vahetamiseks, mille reaalse võimaluse tagas trükikunsti leiutamine. Ühes sellega esitas elu rea uusi nõudeid, peamiselt tervishoiu alal ja seoses suurtööstuse arenguga.

Alkeemia reformaatoriteks olid ravimite alal Paracelsus ja tööstuse alal Agricola. Paracelsus (1493.—1541. a.) kirjutas: „Keemia eesmärk ei seisne mitte kulla ja hõbeda, vaid arstimite valmistamises.“ Vastavalt alkeemia traditsioonidele koosneb inimene Paracelsuse järgi soolast, väävlist ja elavhõbedast. Kõik haigused on tingitud mõne mainitud „elemendi“ puudumisest. Järelikult on haigust vaja ravida, viies organismi puuduvat elementi. Sellest tuletus üleminek mitmesugustelt orgaanilistelt ravimekstraktidelt anorgaaniliste ühenditega ravile. Paracelsuse edu ravimisel tingis paljude arstide liitumise tema kooliga ja seega nende huvi keemia vastu. Keemia sai vägeva tõuke arenguks, sest ta leidis praktilist rakendust.



Joon. 3. Alkeemiku laboratoorium.

Metallurgia isa Agricola (1494.—1555. a.) töötas peamiselt mäeasjanduse ja metallurgia alal. Oma suurepärases teoses metallide üle kogus ja süstematiseeris ta kõik nende tööstusharude kohta tema päevini saavutatud kogemused, täiendades neid oma uurimiste ja vaatlustega. Agricola teos oli peamiseks käsiraamatuks metallurgia alal mitmete aastakümnete kestel; mõningad tema kirjeldatud maakide uurimise eeskirjad leiavad kasutamist veel tänapäevalgi. Tähtsamad Agricola järglased tööstuse alal olid Palissy (XVI sajandil), kes töötas peamiselt keraamika kui ka ratsionaalse põllunduse alal, ja Glauber (XVII sajandil), kes eriti palju korda saatis klaasi-, salpeetri- ja värvitööstuse alal.

XVII sajandiks ületas keemilise praktika areng niivõrd teooria, et see vastuolu ei võinud enam talutavaks jääda, seda enam, et teooria oli tardunud peamiselt alkeemikute kujutluste tasemele. Aristotelese süsteem osutus juba ammu teadusliku arengu piduriks ja pidi kõrvale jäetama. Tema süsteemi vastu astus 1661. a. välja Robert Boyle, tuntud gaasideseaduse ($pv$ = konst.) autor. Oma teoses „Keemik-skeptik" ründab ta alkeemikute „elemente", hävitavalt arvustades alkeemikute kujutlusi.

Kritiseerides alkeemikute vaateid ei esitanud Boyle siiski uut üldist teooriat, mis oleks võinud asendada alkeemilise. Praktilise materjali kuhjumise tõttu andis end üha enam tunda tarvidus uue teooria järele.



Joon. 4. Illustratsioon Agricola raamatust: maagi leiukohtade otsimine.



Joon. 5. Illustratsioon Agricola raamatust: hõbeda töötlemine.

XVII sajandil oli keemia kõige tihedamas seoses metallurgiatööstusega. Maakidest metallide saamise protsessid suunasid keemikute tähelepanu peamiselt põlemis-, hapendumis- ja taandumisreaktsioonide uurimisele. Olevate kogemuste üldistamisel just selles suunas tekkiski uus keemia üldteooria, mida arendas Stahl 1700. a. paiku.

Stahl'i teooria järgi sisaldavad kõik kehad, mis võivad põleda või hapenduda, erilist ainet „flogistoni" *), mis neist eraldub põlemisel või hapendumisel. Selles flogistoni kõrvaldumises seisvatki mõlemate protsesside olemus. Lisades hapendatud ainele (näiteks maagile) flogistoni flogistonirikka aine (näiteks söe) manustamise teel, võib tagasi saada mittehapendunud aine (näiteks metalli). Vaadeldes ühest ja samast vaatepunktist kõige mitmekesisemaid põlemis- ja hapendumisreaktsioone,

*) Kreekakeelsest sõnast $\varphi\lambda o\gamma\iota\sigma\tau\acute{o}\varsigma$ = põlev.

sidus ja kuidagi teoreetiliselt põhjendaski flogistoniteooria enamiku tolleks ajaks kuhjunud hiiglahulga katselisi andmeid. Peale selle algatas ta rea uusi probleeme peamiselt gaaside keemia alalt. Just flogistoniteooria epohhil avastati enamik gaase, ms. eriti põhilised, nagu vesinik, kloor ja hapnik. Täpsemale uurimisele võeti ka mitmesugused metallid, hapendid ja soolad. Flogistoniteooria tähtsaim teene seisneb siiski selles, et ta võimaldas lõplikult vabaneda Aristotelese vananenud kujutlustest. „Keemia emantsipeerus alkeemiast ainult tänu flogistoniteooriale" (E n g e l s).

Peamiseks vastuväiteks flogistoniteooriale oli asjaolu, et hapendunud metalli kaal osutus alati suuremaks mittehapendunud metalli omast. Ootama pidi aga just vastupidist, sest metalli põlemisel pidi metallist e r a l d u m a flogiston. Seda vastuolu püüti seletada sellega, nagu oleks „flogistonil negatiivne kaal", aga säärane seletus oli ilmselt liiga vägivaldne. Vaatamata hulgale üritustele ei õnnestunud kellelgi isoleerida flogistoni puhtal kujul ja teda tundma õppida. Üha rohkem uusi avastusi ei mahtunud enam flogistoniteooria raamidesse või mahtusid sinna ainult suurte raskustega, mitmesuguste täiendavate eelduste abil, mis tihti ei olnud kooskõlas teooria enesega. Oma peaaegu saja-aastase valitsuse lõpuks polnud flogistoniteooria enam teaduse progressi tegur, vaid osutus juba tema piduriks.

§ 2. **Tänapäeva keemia algus.** Prantsuse teadlane Lavoisier, keda sageli nimetatakse tänapäeva keemia isaks, näitas, et flogistoniteooria kujutlused on ebaõiged. Aastail 1772—1775 tõendas Lavoisier oma klassikaliste katsete varal, et põlemine pole mitte l a g u n e m i s-reaktsioon, mille puhul eraldub flogiston, vaid vastupidi — põleva aine ja õhuhapniku ü h i n e m i s e reaktsioon. Nii osutus saladuslik ja mittesaavutatav „flogiston" üleliigseks ballastiks ja kuulus keemias käibelt väljalülitamisele. Samaaegselt pöördusid vastaspoolde kõik põhilised kujutlused: see, mida varem peeti elemendiks (oksüüd, hapend), osutus liitaineks, ja vastupidi — varem liitaineks arvatud aine (metall) osutus elemendiks. Pöörates pea peale flogistoniteooria, lõi Lavoisier sellega moodsa keemia süsteemi alused. Tema ideed, mis ei leidnud paljude tema kaasaegsete poolt heakskiitu, leidsid lõplikult kinnituse ja osutusid üldlevinuks 1790. a. ümber.

Andes keemiale uue, ratsionaalse süstemaatika, lõi Lavoisier sellega ka aluse edaspidiseks arenguks. Täpsete kvantitatiivsete katsete varal ta näitas (1774. a.), et *reaktsiooni astuvate ainete kogu kaal on võrdne reaktsiooni produktide kogu kaaluga.* See asjaolu sai tuntuks a i n e

jäävuse seaduse*) nimetuse all ja osutus hiljem üheks põhiliseks keemia seaduseks. Ta põhjendas teaduslikult kvantitatiivse analüüsi ja andis sellega võimaluse ainete koostise ja keemiliste reaktsioonide kulgemise täpseks uurimiseks.

Ainult aine jäävuse seaduse alusel võis tekkida probleem, mille üle XIX sajandi algul ägedalt vaidlesid kaks tuntud prantsuse keemikut — Berthollet ja Proust. Vaidlus tekkis küsimuse üle, kas ained üksteisega ühinevad mingites teatud kindlates vahekordades, mis olenevad lähteainete eneste loomusest, või need vahekorrad on muutlikud ja olenevad ainult reaktsiooni viidud ainete hulkadest. Teiste sõnadega — vaieldi selle üle, kas aine koostise muutus toimub hüppeliselt või pidevalt. Esimesel juhul oleks võinud vahest oodata mõnesugusest elemendist ainult mõne üksteisest järsult erineva koostise ja omadustega ühendi tekkimist, teisel juhul oleks pidanud tekkima pidev rida ühendeid järjest muutuva koostise ja omadustega. Sellest järgnes, et esimesel juhul pidi mingi teatava aine koostis olema täiesti määratud ega pidanud olenema tema saamise viisist, teisel juhul aga ei võinud seesugusest koostise määratusest juttugi olla. See küsimus osutub keemiale põhjapanevaks, sest „keemiat võib nimetada teaduseks kehade kvalitatiivsetest muutustest, mis toimuvad kvantitatiivse koostise muutuste mõjul" (Engels).

Ainete koostise pideva muutuse pooldajana astus üles Berthollet, hüppelise pooldajana — Proust. Mõneaastase poleemika (1801—1808) tulemusena jäid Proust'i seisukohad võitjaks. Nõnda püstitati teine keemia põhiseadus — koostise püsivuse seadus. See seisneb selles, et *vaatamata sellele, missugusel teel teatav aine saadakse, jääb tema koostis üheks ja samaks.*

Ainult selle seaduse püstitamisega, mis tänapäeval tundub endastmõistetava tõena, avanes võimalus ligemalt tegelda kaaluliste suhetega, milledele vastavalt ühinevad omavahel mitmesugused keemilised elemendid. Siin saavutas suuremaid tulemusi inglane Dalton, kes töötas selle küsimuse kallal mitmed aastad, alates 1808. a. Ta tõi esimesena teadusse kujutluse elementide ühenduskaaludest, mis hiljem nimetati „ekvivalentkaaludeks". Pisut laiendades Daltoni formuleeringut (ta lähtus ainult vesinikust), võib ühenduskaalude ehk ekvivalentkaalu mõistet määrata järgmiselt: *ekvivalentkaaluks nimetatakse elemendi kaalulist hulka, mis ühineb ühe (täpsemalt —1,008) kaaluosa vesinikuga või kaheksa*

*) See seadus oli juba 20 a. enne Lavoisier'd avastatud ja formuleeritud esimesena vene keemiku Lomonossovi poolt. Ometi jäid Lomonossovi ideed kaasaegsetele teadmatuks ega avaldanud mõju keemia arengule.

*kaaluosa hapnikuga või asendab neid ühendites.* Selle tunnetuse tähtsus keemiale selgub, nagu näitas Dalton, nimelt sellest, et *elemendid ühinevad omavahel alati oma ekvivalentidele vastavais kaalulistes hulkades* (konstantsete suhete seadus). Nõnda võib keerulise ühendi koostist väljendada tema koostise elementide ekvivalentide täisarvudega.

Ekvivalentkaalu arvulise suuruse leidmine ei tekita raskusi, kui analüüsi tulemusena on teada protsentuaalne koostis mingil ühendil, mis koosneb uuritavast elemendist ja teisest, mille ekvivalentkaal on teada.

***Näide 1.*** Lähtudes vesinikust arvutame hapniku ekvivalentkaalu. Vesiniku ja hapniku ühendi (vee) analüüs annab järgmise protsentuaalse koostise: vesinikku — 11,1%, hapnikku — 88,9%. Kui vesiniku 11,1 kaaluosale tuleb 88,9 kaaluosa hapnikku, siis ühele vesiniku kaaluosale tuleb $E$ kaaluosa hapnikku. Selge, et $E = \frac{1 \cdot 88{,}9}{11{,}1} = 8$, mis osutub hapniku ekvivalentkaaluks.

***Näide 2.*** Vase ja hapniku ühend koosneb analüüsi kohaselt 79,9% vasest ja 20,1% hapnikust. Vase ekvivalentkaalu arvutamiseks koostame võrde:

vase 79,9 kaaluosale vastab 20,1 kaaluosa hapnikku
„ $E$ „ „ 8 „ „

seega vase $E = \frac{8 \cdot 79{,}9}{20{,}1} = 31{,}8$

***Harjutusi:*** 1) Leida elavhõbeda ekvivalentkaal, kui analüüsi andmeil on teada, et tema ühend hapnikuga sisaldab 92,6% elavhõbedat ja 7,4% hapnikku.

2) Leida väävli ekvivalentkaal, kui on teada elavhõbeda ekvivalentkaal ja elavhõbesulfiidi protsentuaalne koostis: 86,2% elavhõbedat ja 13,8% väävlit.

3) Leida väävli ekvivalentkaal, kui on teada, et tema ühend vesinikuga sisaldab 94,1% väävlit ja 5,9% vesinikku.

***Katse 1.*** Magneesiumi ekvivalentkaalu otsene määramine. Kui element moodustab ühendi vesiniku või hapnikuga, siis tema ekvivalentkaalu võib määrata otseselt selle ühendist. Sel juhul on tegemist nn. „otsese" määramisega.

Täpsetel kaaludel kaalutud, oksüüdikihist puhastatud umbes 0,2 g magneesiumilint asetatakse samuti varem täpselt kaalutud portselankaussi ja kallatakse üle vähese hulga lahjendatud lämmastikhappega. Toimub magneesiumi lahustumine magneesiumnitraadi tekkimisega. Lahus aurutatakse ettevaatlikult, soojendades kausikest tõmbekapis asbestvõrgul väikese leegiga; lõpuks kuumutatakse lahtisel tulel (mittesuitsev leek). Kuumutamisel laguneb magneesiumnitraat magneesiumhapendiks ja lämmastikhapenditeks, kusjuures viimased lenduvad. Saadud magneesiumhapend jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. On vajalik kuumutamist lühidalt korrata ja jahutades uuesti kaaluda, et veenduda kaalu konstantsuses, s. o. soola lagunemise täielikkuses.

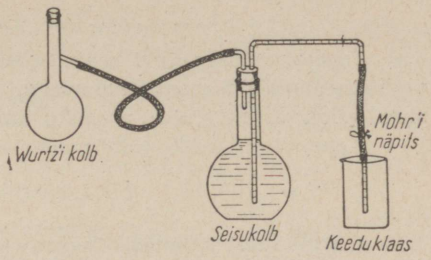
Kui $B_1$ on võetud metallilise magneesiumi kaal, $B_2$ — saadud hapendi kaal (hapendiga ja tühja kausikese kaalude vahe), siis $B_2 - B_1$ on magneesiumi kaalutisega $B_1$ ühinenud hapniku kaaluline hulk. Teades, et hapniku ekvivalentkaal on 8, võib magneesiumi ekvivalentkaalu kergesti arvutada võrdest:

Magneesiumi $B_1$ kaaluosale vastab $B_2 - B_1$ kaaluosa hapnikku

Magneesiumi $E$ kaaluosale vastab 8 kaaluosa hapnikku

Seega magneesiumi $E = \frac{8 \cdot B_1}{B_2 - B_1}$

$E_{magn.} = 12{,}16$




Joon. 6. Seade ekvivalentkaalude määramiseks asendamismeetodi järgi.

***Katse 2.*** Magneesiumi ekvivalentkaalu määramine asendamismeetodi järgi. Kui element asendab vesinikku mõnes ühendis, siis tema ekvivalentkaalu võib määrata nn. „asendamismeetodi järgi".

Korraldatakse aparatuur joon. 6 järgi. Nii Wurtz'i kolvil kui ka aspiraatoril (sel juhul seisukolvil) peavad asetsema head, tihedalt sulgevad kautšukkorgid. Wurtz'i kolbi valatakse ligikaudu 15 ml lahjendatud soolhapet (1 : 3). Aspiraatori äravoolutoru olgu veega täiesti täidetud ja näpitsaga suletud (vesi aspiraatori jaoks võetagu mitte otse torustikust, vaid pärast mõneaegset õhu käes seismist). Vastuvõtja (tavaline keemiline klaas) kaalutakse aegsasti lihtsatel kaaludel (täpsusega kuni 0,1 g). Pärast seesuguse aparatuuri valmistamist kaalutakse täpsetel kaaludel umbes 0,2 g hapendist puhastatud magneesiumilinti. Siis võetakse kork Wurtz'i kolvilt, kallutatakse kolb küljele ja asetatakse kaalutud tükike magneesiumilinti kolvi kaela. Peale seda suletakse kolb tihedalt korgiga, asetatakse vertikaalasendisse ja avatakse samaaegselt näpits aspiraatori äravoolutorul. Magneesium kukub happesse ja hakates viimasega reageerima tõrjub ta vesiniku happest välja. Vesinik tõrjub vastava ruumala vett aspiraatorist vastuvõtjasse. Peale reaktsiooni lõppu lastakse reaktsioonisegu toatemperatuurini jahtuda ja tõstetakse või langetatakse vastuvõtjat, kuni vee tasapinnad vastuvõtjas ja kolvis saavutavad sama kõrguse. Siis suletakse aspiraatori äravoolutoru näpitsaga ja võetakse aparatuur lahti.

Vastuvõtja ühes veega kaalutakse lihtsatel kaaludel. Et vee erikaal võrdub ühega, siis on väljatõrjutud vee grammide arv võrdne sama vee milliliitrite (ml) arvuga, s. o. võrdne reaktsioonil väljatõrjutud vesiniku ruumalaga. Vesiniku kaalu arvutamiseks on vajalik esiteks tema ruumala üle viia normaalsetele tingimustele, s. o. nullkraadile ja 760 mm rõhule. Normaaltingimustele viimist toimetatakse valemi järgi:

$$V_0 = \frac{V\,(P - h)}{760\,(1 + 0{,}00366t)}$$

$V_0$ — gaasi ruumala normaalsetel tingimustel,
$V$ — katsel saadud gaasi ruumala,
$P$ — atmosfäärirõhk katse ajal (baromeetri järgi),

$t$ — katse temperatuur (vesi aspiraatoris),
$h$ — küllastatud veeauru rõhk katse temperatuuril.

$h$ suurus mitmesugustel temperatuuridel:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$..... | 10° | 12° | 14° | 16° | 18° | 20° |
| $h$..... | 9,2 | 10,5 | 12,0 | 13,6 | 15,5 | 17,5 |

Teades vesiniku liitri kaalu normaalsetel tingimustel (0,0899 g) ja katsel saadud vesinikuruumala normaaltingimustel, võib kergesti arvutada katseks võetud magneesiumi poolt väljatõrjutud vesiniku kaalu ja selle järel magneesiumi ekvivalentkaalu. Kummalgi katsel võib magneesiumi asendada tsingiga.

*Katse 3.* Naatriumi ekvivalentkaalu määramine. Katseseade sama mis joonisel 6.

Wurtz'i kolbi kallatakse soolhappe asemel ligikaudu 15 ml alkoholi (võib ka denatureeritut). Täpsetel kaaludel kaalutakse korgiga suletud katseklaasis (kaitseks õhuniiskuse ja hapniku vastu kaalumise ajal) u. 0,2 g naatriumi, mis on hoolega puhastatud oksüüdikihist. Katseklaas koos korgiga olgu enne kaalutud, sest naatriumi kaal saadakse vahest. Ülejäävas osas teostatakse katse täiesti sarnanevalt eelmisega. Tuleb silmas pidada, et naatriumiga töötades olgu kaalumiseks kasutatav katseklaas, Wurtz'i kolvi kael ja töötaja sõrmed täiesti kuivad.

*Katse 4.* Kloori ekvivalentkaalu määramine. Tihti tarvitatakse kaudset meetodit, mis seisneb selles, et ekvivalentkaal määratakse ühendist teise elemendiga (mitte hapniku ega vesinikuga), mille ekvivalentkaal on tuntud.

Kloori ekvivalentkaal määratakse juba tuntud elementaarse naatriumi järgi. Esiteks pannakse, nagu eelmiselgi katsel, täpsetel kaaludel kaalutud tükike naatriumi (u. 0,2 g) reageerima piiritusega. Reaktsioon teostatakse täpselt kaalutud sügavas portselankausis. Reaktsiooni lõppemise järel tilgutatakse vedelikku mõningad tilgad fenoolftaleiini (indikaator, mis on leeliseses keskkonnas punakasvioletne, hapus aga värvitu) lahust piirituses ja neutraliseeritakse vedelik portselankausis kange soolhappega, tilgutades viimast kuni fenoolftaleiini valastumiseni. Saadud naatriumkloriidilahus aurutatakse veevannil kuivaks. Siis kuumutatakse kausikest ühes kuiva naatriumkloriidiga ettevaatlikult, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. On vajalik korrata kuumutamist ja kaalumist, et kaalu konstantsuse kaudu veenduda niiskuse puudumises. Arvutus teostatakse samuti kui katsel 1.

*Katse 5.* Kaks tina ekvivalentkaalu. Vastupidi magneesiumile (või tsingile), mille ekvivalentkaal on püsiv ega olene tema määramise tingimustest, on tinal kaks erisugust ekvivalentkaalu.

a) Täpsetel kaaludel kaalutud portselankausikesse asetatakse täpselt kaalutud hulk tina (umbes 1 g) ja tõmbekapis kallatakse juurde kanget lämmastikhapet. Kui reaktsioon kohe ei alga, mille puhul peaksid eralduma pruunid lämmastikhapendite aurud, siis tuleb kausikesse lisada mõni tilk vett. Peale reaktsiooni lõppu, kui kogu tina on muutunud valgeks tinahapendipulbriks, tuleb kausikese sisu veevannil kuivaks aurutada ja selle järel lahtisel tulel kuumutada. Edasi arendatakse katset täiesti analoogiliselt katsele 1.

b) Koostatakse aparatuur joonisel 6 näidatud eeskujul. Wurtz'i kolbi valatud kangesse soolhappesse (millesse on lisatud mõni tilk plaatinakloriidi lahust) asetatakse täpsetel kaaludel kaalutud hulk tina (u. 1 g). Edasi teostatakse katse täiesti

analoogiliselt katsele 2, ainult selle vahega, et siin tuleb tina ja happe vahelise reaktsiooni küllaldase kiiruse saavutamiseks Wurtz'i kolbi ajuti soojendada.

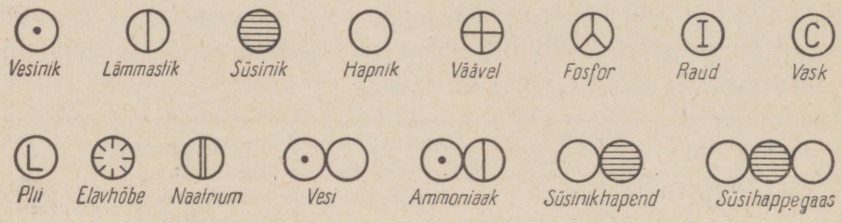
Peale näites 2 nimetatud vase ja hapniku ühendi — vaskhapendi on olemas veel teine — vask-alahapend, millel on eelmisest erinev protsentuaalne koostis: 88,8% vaske ja 11,2% hapnikku. Nende andmete varal arvutatud vase-ekvivalentkaal alahapendis on 63,5, s. o. täpselt 2 korda suurem kui hapendis. Selle ja teiste sarnaste juhtude vaatlus juhtis Daltoni nn. kordsete suhete seaduse püstitamisele. *Kui kaks elementi omavahel moodustavad mitu ühendit, siis ühe elemendi ühe ja sama hulgaga ühinevad teise elemendi kaalulised hulgad suhtuvad omavahel kui lihtsad täisarvud.* Selle seaduse illustratsiooniks olgu lämmastikhapendid, mida on viis.

| Hapendi nimetus | Protsentuaalne koostis | | Kaaluosa hapnikku 1 kaaluosa lämmastiku kohta | Hapniku kaaluosade omavahelised suhted |
|---|---|---|---|---|
| | Lämmastikku | Hapnikku | | |
| Lämmastikalahapend . . . . | 63,7 | 36,3 | 0,57 | 1 |
| Lämmastikhapend | 46,7 | 53,3 | 1,14 | 2 |
| Lämmastikushappeanhüdriid | 36,8 | 63,2 | 1,71 | 3 |
| Lämmastikdioksüüd . . . | 30,4 | 69,6 | 2,28 | 4 |
| Lämmastikhappeanhüdriid . . . | 25,9 | 74,1 | 2,85 | 5 |

Elementide ühenditesse astumine teatavate kindlate hulkade kaupa viis paratamatult mõttele aine katkendilisest ehitusest. Selle loogilise järelduse tegi Dalton, kes kogutud eksperimentaalse materjali alusel esimesena tõi keemiasse kujutluse aatomitest kui väikseimaist keemiliselt jagamatuist osakestest, milledest koosnevad kõik ained. „Ilma atomistliku teooriata oleks kordsete suhete teooria jäänud puhtaks müstikaks," kirjutas Dalton ühele XIX sajandi esimese poole suurimale keemikule — Berzeliusele. Daltoni idee pani aluse kogu keemia teoreetilistele kujutlustele ja tähistas selle teaduse arengu üleminekut tänapäevasesse etappi. „Uus ajajärk keemias algab atomistikaga (sellepärast on tänapäeva keemia isaks Dalton, mitte aga Lavoisier)" (Engels).

§ 3. **Molekulaar-atomistlik teooria.** Atomistliku teooria seisukohalt on keemiline element aatomite liik, mida iseloo-

mustab omaduste kindlamääraline kogusus. Ühe ja sama elemendi aatomite omadused on ühesugused ja erinevad teiste elementide aatomite omadustest. Ühetüübiliste aatomite ühinemise tagajärjel tekib lihtaine, mis järelikult osutub elemendi vaba oleku vormiks. Erinevate aatomite ühinemisel tekib liitaine, mis osutub keemilise ühendi oleku vormiks. Vastavate operatsioonide teel võib iga liitainet lahutada tema koostise elementideks.



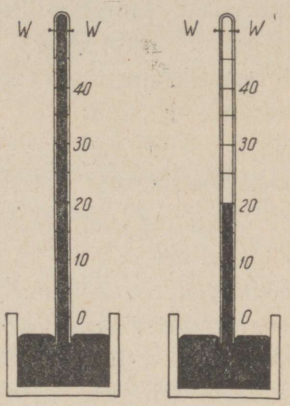

Joon. 7. Daltoni keemilised tähistised.

Daltoni töödele järgnenud kiire atomistliku teooria tunnustamine tõi päevakorrale ülesande tema alusel seletada neid kaalulisi vahekordi, millede järgi kulgevad elementidevahelised reaktsioonid. Ilmselt oli selle jaoks kõigepealt vaja leida mitmesuguste aatomite kaalud, kui mitte absoluutsed, siis vähemalt relatiivsed (nn. aatomkaalud). Viimaseid võib määrata ilma erisuguste aatomite otsese kaalumiseta, võttes ühikuks mingi aatomi kaalu ja väljendades teiste kaalusid nende kokkuleppeühikute kaudu. Kõigist tuntud elementidest kergeimaks osutub vesinik; sellepärast valitigi siis esialgseks ühikuks vesiniku aatomkaal.

Üleminekul teiste elementide aatomkaalude määramisele ilmnesid siiski raskused. Tegelikult oli teada, et vesinik ühineb hapnikuga kaalulises vahekorras 1 : 8. Sellest teadmisest oli väga vähe, sest hapniku aatomkaalu määramiseks on vaja veel teada, mitu vesinikuaatomit mitme hapnikuaatomiga ühinedes moodustavad veeosakese. Kui möönda, et vees on üks aatom vesinikku ühinenud ühe aatomi hapnikuga, siis oleks hapniku aatomkaal 8; kui üks aatom vesinikku oleks seotud kahe aatomi hapnikuga, siis 4; kui aga vastupidi — kaks vesinikuaatomit seoksid ühe aatomi hapnikku, siis oleks hapniku aatomkaal 16, jne. Et ei olnud võimalust selle küsimuse lahendamiseks, siis möönis Dalton lihtsalt, et vesi koosneb ühest aatomist vesinikust ja ühest aatomist hapnikust, millega seoses osutus viimase aatomkaal võrdseks 8-ga.

Sel ajal (1811. a.) tõi Berzelius teadusse keemiliste elementide tänapäevased lühendatud märgised (sümbolid) ladinakeelsete nimetuste esimeste tähtede näol. Vastavalt Daltoni kujutlusele ja Berzeliuse märgistele sai vesi valemi HO.

Olenevalt ühendite iseloomust võivad elemendid (näiteks vask) omada mitmesuguseid ekvivalentkaale; sellega seoses tekib küsimus, missugune neist osutub aatomkaaluks. Vastata võis sellele ainult täiesti meelevaldselt. Liitainete valemite püstitamisel põrgati mitmetele umbsõlmedele ja vastuoksustele. Kõik see näitas, et puhtkaaluline keemiliste probleemide käsitlus ei suuda, kuigi ta ellu äratas atomistliku teooria, sellele tagada edasist arengut.



Joon. 8 ja 9. Eudiomeetrilised torud.

Uue tõuke oma töödega andis Gay-Lussac, kes on tuntud gaaside termilise paisumise seaduse autor („temperatuuri muutumisel ühe kraadi võrra muutub gaasi ruumala $\frac{1}{273}$ võrra oma ruumalast nulltemperatuuril"). Alates 1805. aastast tegeles Gay-Lussac gaasidevaheliste keemiliste reaktsioonide uurimisega, tahtes selgitada, missugustes ruumalades reageerivad gaasid üksteisega.

1) Sellised katsed teostatakse tihti nn. eudiomeetrilistes torudes (vt. joon. 8 ja 9). Algul täielikult elavhõbedaga täidetud torukesse juhitakse teatud ruumalad gaase, milledevahelisi reaktsioone uuritakse. Selle järel kutsutakse esile reaktsioon elektrisädeme abil, mis tekitatakse torukese seintesse joodetud traadikeste ($w$—$w$) vahel. Peale reaktsiooni lõppu analüüsitakse keemiliselt torukese sisu selleks, et kindlaks teha mõne gaasi mittereageerunud hulka, ja kui reaktsiooni produktid on gaasilised, siis määratakse nende ruumalad katsetingimustel.

1808. a. formuleeris Gay-Lussac oma tööde tulemused juhtlauses, mis on tuntud gaaside ruumalade suhete seadusena: *reaktsiooni astuvate gaaside ruumalad on omavahel kui ka tekkinud gaasiliste produktide ruumaladega lihtsates täisarvulistes suhetes.*

See seadus sai üldise tähelepanu osaliseks. Sellest loodeti leida lüli, mis puudus Daltoni ekvivalentkaaludel ja mille abil õnnestub määrata kindlaid aatomkaalude suurusi. Berzelius, kes omas tol ajal piiramatu autoriteedi keemilistes küsimustes, ja tema järel ka enamik teisi teadlasi võtsid omaks päris lihtsa kujutluse, et elementaarsete gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdse arvu aatomeid. Sellest tuletus kohe, et

elementide aatomkaalud suhtuvad üksteisesse kui gaasilises olekus nende võrdsete ruumalade kaalud.

Uus kujutlus põrkas siiski kohe kokku väga tõsiste raskustega. Näiteks oleks tulnud reaktsioon lämmastiku ja hapniku vahel, kulgedes lämmastikhapendi tekkimisega, vormistada järgmiselt: $N + O = NO$. Ühest ruumalast lämmastikust ja ühest ruumalast hapnikust (s. o. kokku kahest ruumalast) oleks pidanud järelikult tekkima üks ruumala lämmastikhapendit. Gay-Lussac'i katsetel aga selle reaktsiooni puhul ruumala ei muutunud, s. o. kahest ruumalast tekkis kaks ruumala. Sääraseid lahkuminekuid katsete ja teooria vahel ilmnes veel real teistel reaktsioonidel.

Neid raskusi püüdis kõrvaldada itaalia õpetlane Avogadro, kes 1811. a. esitas oma tähtsa hüpoteesi: *kõikide gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad (ühesugusel temperatuuril ja rõhul) võrdse arvu molekule.* See hüpotees kujunes üheks kõige põhilisemaks ja viljakamaks keemia seaduseks, mille väärtus seisneb selles, et ta esiteks laiendas kujutluse osakeste võrdsest arvust võrdsetes ruumalades ka igale liitgaasile, ja teiseks selles, et ta toob keemiasse kujutluse molekulidest kui väikseimaist osakestest, mis on võimelised figureerima iseseisvalt.

Avogadro õpetuse järgi koosnevad lihtsamate gaaside molekulid kahest aatomist. Sellelt vaatekohalt peaks lämmastiku ja hapniku vaheline reaktsioon väljenduma kujul: $N_2 + O_2 = 2NO$, s. o. kahest ruumalast peakski tekkima kaks ruumala gaasi. Sellisel teel võis kergesti seletada ka teisi Gay-Lussac'i katsete tulemusi.

Sellele vaatamata leidis Avogadro hüpotees kaasaegsete poolt jaheda vastuvõtu. Selle mittetunnustamise põhjuseks osutusid Berzeliuse arendatud vaated keemiliste toimete kohta, mis tol ajal olid valitsevad. Geniaalselt ette nähes uusimate uurimiste tulemusi, pidas Berzelius paljude keemiliste nähtuste põhjuseks elektrilisi tunge. Kahe elemendi ühinemise reaktsiooni seletas ta kui kahe vastaspoolselt laetud aatomi ühinemist. Berzeliuse järgi omasid metallide aatomid positiivse laengu liia, metalloidide aatomid aga negatiivse. Õpetlaste keskel valitsenud metafüüsiline mõtlemine, mis oli harjunud asju ja nende omadusi pidama püsivaiks, mittemuutlikeks ja olenematuiks teistest asjadest ning tingimustest, ei möönnud kuidagi kahest ühesugusest aatomist koosneva molekuli olemasolu võimalust. Sellepärast ei saadud Avogadro hüpoteesi tunnustada enne Berzeliuse teooria kummutamist, kuigi viimane oli õige enamiku anorgaaniliste ühendite suhtes.

Berzeliuse teooria kummutamise valmistasid ette just tema pooldajad sellega, et soovitasid selle vastuvõttu i g a s keemia harus ja i g a l juhul; see asjaolu viis tihtilugu sõgedusteni ja vastuollu katsetega. „Kõige usaldusväärsem viis idee diskrediteerimiseks ning kahjustamiseks on tema kaitsmise nimel tema viimine absurdsuseni. Sest iga tõde, kui teda teha „liigmääraseks“ ... kui teda liialdada, kui teda laiutada üle tegelikult talutavate piiride, võib viia absurdsuseni, ja näidatud tingimustes muutub ta paratamatult absurdseks“ (L e n i n). Berzeliuse elektrokeemiline teooria kummutati peamiselt kiiresti areneva orgaanilise keemia (süsinikuühendite keemia) materjalide varal ja temast loobuti lõplikult 1840. a. ümber. Tol ajal juba peaaegu unustatud Avogadro hüpoteesi tunnustamine siiski pidurdus ja toimus alles 1860. a. ümber tema kaasmaalase Canniz-zaro tööde tulemusena. Tänapäeval tuleb Avogadro hüpoteesi võtta seadusena, sest ta on kinnitust leidnud laialdase katselise materjali põhjal.

**§ 4. Molekulaarkaalud.** Kui gaaside (ühesugustes tingimustes) võrdsed ruumalad sisaldavad võrdse arvu molekule, siis muidugi suhtub ühe gaasi molekulkaal teise molekulkaalusse kui esimese gaasi teatava ruumala kaal teise gaasi sama ruumala kaalusse. Et kõige kergemaks gaasiks osutub vesinik, siis on teda sobiv valida võrdluse ühikuks. Ühe gaasi teatava ruumala kaalu suhet teise gaasi sama ruumala kaaluga nimetatakse esimese gaasi t i h e d u s e k s teise suhtes. Tihedust vesiniku suhtes tähistatakse $D_H$-ga. Öeldust selgub, et uuritava gaasi molekulkaalu ($M_x$) suhe vesiniku molekulkaaluga ($M_H$) võrdub gaasi tihedusega vesiniku suhtes:

$$\frac{M_x}{M_H} = D_H \text{ või } M_x = M_H \cdot D_H$$

Jääb veel veenduda selles, kas vesiniku enese molekul koosneb ühest või mitmest aatomist, sest sellest oleneb suhteliste molekul- ja aatomkaalude ühiku valik. Aatomkaalu ühikuks on otstarbekas valida kõige väiksema osakese vesiniku aatomkaal, sest vastasel juhul oleks vesiniku aatomkaal (kui tema molekul pole üheaatomiline) ühest väiksem.

See küsimus otsustus Gay-Lussac'i katsetega reageerivate gaaside ruumalade uurimise kohta. Näiteks vesiniku reageerimisel klooriga tekib ühest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast kloorist kaks ruumala kloorvesinikku. Olenevalt aatomite hulgast kloori- ja vesinikumolekulis toimub nendevaheline reaktsioon ühe järgneva võrrandi järgi:

$$H + Cl = HCl$$
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$
$$H_3 + Cl_3 = 3HCl \text{ jne.}$$

Ilmselt on katse tulemustega kooskõlas ainult teine võrrand. Täpselt samuti võib ainult kaheaatomilise vesinikumolekuli alusel seletada ruumalade suhteid, mis esinevad vesiniku reageerimisel hapnikuga, lämmastikuga jt.

Niisiis, kui võtta aatomkaalu ühikuks vesinik, peab tema molekulkaal ($M_H$) võrduma kahega ja valem molekulkaalude leidmiseks kujuneb järgmiseks:

$$M_x = 2D_H,$$

s. o. *gaasilises olekus võrdub aine molekulkaal tema kahekordse tihedusega vesiniku suhtes.* Järelikult on aine molekulkaalu määramiseks küllaldane teada tema teatava ruumala kaalu gaasilises olekus ja sama ruumala vesiniku kaalu samades tingimustes.

***Näide.*** Teatava ruumala kloori kaal osutus katse tingimustel 1,5805-grammiseks. Sama ruumala vesinikku kaalus samades tingimustes 0,0449 g. Leida kloori molekulkaal.

Kloori tihedus vesiniku suhtes on $1{,}5805 : 0{,}0449 = 35{,}2$. Molekulkaal võrdub kahekordse tihedusega, s. o. $2 \cdot 35{,}2 = 70{,}4$.

Tänapäeval võetakse molekul- ja aatomkaalude ühikuks $\frac{1}{16}$ hapniku aatomkaalust; see on sobivam, sest selle alusel osutuvad paljude elementide aatomkaalud ligidasteks täisarvudele. Sel juhul on vesiniku enese aatomkaal 1,008 ja molekulkaal 2,016. Siit tuletub, et täpsemad molekulkaalu suurused tuleb leida valemist $M_x = 2{,}016\,D_H$ (see annab meie näites kloori molekulkaaluks 70,9). Valdava enamiku praktiliste ülesannete lahendamiseks ei lähe aga seesugust täpsust tarvis.

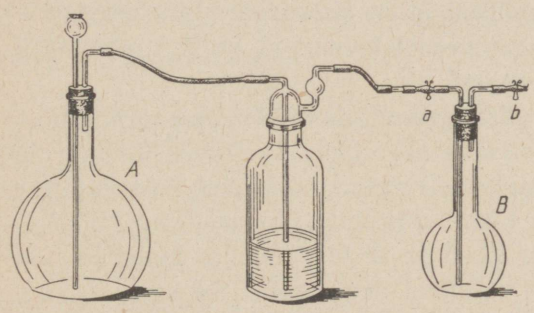
***Harjutusi:*** 1) Teatavail tingimustel osutus hapniku teatava ruumala kaal võrdseks 0,3572 g-ga, samades tingimustes sama ruumala vesiniku kaal 0,0225 g-ga. Leida hapniku molekulkaal.

2) Teades, et lämmastiku molekulkaal on 28, leida, mitu korda on lämmastik raskem vesinikust.

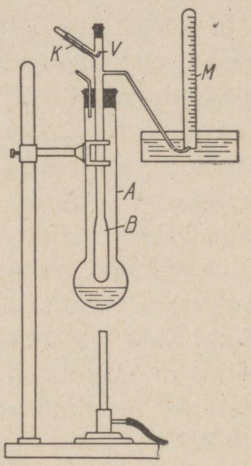
***Katse 6.*** Süsihappegaasi molekulkaalu määramine (vt. joon. 10). Hea kautšukkorgiga ja kahe torukesega varustatud täiesti kuiv kolb *B* (ühes mõlemate kautšuktorukestega ja näpitsatega) kaalutakse enne katset täpsetel kaaludel. Kolvi ja temas asetseva õhu kaal $B_1$ noteeritakse. Pärast seda ühendatakse kolb kautšuktorukese *a* kaudu pesupudeliga, milles asetseb kange väävelhape. Kolbi *A* asetatakse marmori- või kriiditükikesi. Kui aparatuur on niiviisi koostatud, avatakse näpitsad *a* ning *b* ja valatakse lehtri kaudu kolbi *A* lahjendatud soolhapet. Algab reaktsioon süsihappegaasi eraldumisega, mis vabaneb niiskusest, läbides väävelhapet sisaldava pesupudeli, ja tõrjub kolvist *B* õhu välja. Õhu väljatõrjumise täielikkust kolvist *B* kontrollitakse torukese *b* avausele asetatava leegiga. Kui leek hakkab kustuma, siis juhitakse gaasi veel mõne minuti kestel läbi, mille järel suletakse näpit-

sad $a$ ja $b$ ja võetakse seade koost. Kolb $B$ ühes temas asetseva süsihappegaasiga kaalutakse täpsetel kaaludel, saades $B_2$. Vaja veel määrata kolvi $B$ ruumala. Selleks täidetakse ta veega kuni näpitsateni ja kaalutakse lihtsatel kaaludel, saades kaalu $B_3$.

Katse arvutus teostatakse järgmiselt. Kaalude vahest $B_3$—$B_1$ leitakse kolvis oleva vee kaal, s. o. tema ruumala ($V$). Selleks, et leida kolvi puhaskaal, on vaja $B_1$-st lahutada kolvis leidunud õhu kaal ($b$). Kolvis leiduva õhu kaalu saab arvutada, kui on teada õhu liitrikaal normaalsetel tingimustel (1,293 g) ja õhu ruumala kolvis. Kolvis leiduva õhu ruumala viimine normaalsetele tingimustele ($V_0$ leidmine) teostatakse katses 2 antud valemi abil; antud juhul aga võrdub parandus $h$ nulliga, sest katse puhul oli kolb $B$ kuiv. Temperatuur $t$ on sama, mis laboratooriumi õhul. Arvutades $V_0$ ja $b$, leiame kolvis $B$ sisalduva süsihappegaasi kaalu, mis võrdub $B_2$ — — ($B_1$ — $b$). Teades $V_0$ ja vesiniku liitrikaalu normaalsetel tingimustel (0,0899 g), võib kergesti arvutada tema kaalu vastava kolvi ruumalas. Siit tuletub süsihappegaasi tihedus ja seejärel tema molekulkaal. Analoogiliselt kirjeldusele võib määrata paljude teiste gaaside molekulkaalu.




Joon. 10. Seade süsihappegaasi molekulkaalu määramiseks.




Joon. 11. Victor Meyeri aparaat.

Töö lõpul sobib arvutada, missuguse ruumala täidab normaalsetel tingimustel süsihappegaasi hulk, mille grammide arv vastab tema molekulkaalule. See on kergesti tehtav, kui katsest on teada $V_0$ ja süsihappegaasi kaal.

1) Peale gaaside on Avogadro seaduse alusel võimalik määrata kõigi vedelike ja tahkete ainete molekulkaale, kui nad on lagunemata aurustatavad. Tavaliselt teostatakse seda Victor Meyeri seadme (vt. joon. 11) abil. Välimisse nõusse $A$ valatakse mingi vedelik, mille keemistemperatuur on kõrgem uuritava aine omast. Seda vedelikku keemiseni soojendades saavutatakse kogu nõus $A$ kõrge temperatuur. Õhukeste seintega ampullikesse $V$ kaalutakse täpselt teatav hulk uuritavat ainet. Kui kummitoru $K$ natuke välja venitada ja ühes sellega ampulli alt klaastoru ära tõmmata, kukub ampull purunedes kuuma ruumi $B$. Seejuures tekkivad uuritava aine aurud tõrjuvad välja enestega võrdse ruumala õhku silindrisse $M$, mis oli

täidetud veega. Pärast katset noteeritakse väljatõrjutud õhu ruumala ja viiakse normaalsetele tingimustele. Teades selle ruumala ja uuritava aine kaalutist, võib kergesti arvutada viimase aurutiheduse ja molekulkaalu (aurulises olekus).

Kui nõu *B* teha mitte klaasist, vaid mingist raskesti sulavast metallist ja väline nõu *A* asendada elekterahjuga, siis võib Victor Meyeri menetlusel töötada kuni 1500° C temperatuurini.

Avogadro seadusest tuletub tähtis järeldus, mis seob mitmesuguste ainete kaalulised hulgad nende ruumaladega gaasilises olekus. Keemias võetakse kaaluühikuks gramm. Aine hulka, mille grammide arv on võrdne tema molekulkaaluga, nimetatakse gramm-molekuliks (lühendatult *g-mol*). Samuti nimetatakse ekvivalentkaaluga võrdse grammide arvuga ainehulka gramm-ekvivalendiks ja aatomkaaluga võrdse grammide arvuga ainehulka gramm-aatomiks. Mõistagi on ühe aine g-mol niisama palju kordi teise aine g-mol'ist suurem, kuipalju kordi esimese aine molekul on teise omast raskem. Siit järeldub, et kõikide ainete gramm-molekulaarsed (või nendega proportsionaalsed) hulgad sisaldavad ühepalju molekule. Järelikult, kui antud ained on gaasilised ja on ühesuguse rõhu ning temperatuuriga, siis peavad nende gramm-molekulaarsed hulgad Avogadro seaduse järgi omama võrdsed ruumalad.

Arvutame ükskõik missuguse gaasi gramm-molekuli ruumala nn. normaalsetel tingimustel (null kraadi Celsiuse järgi ja 760-millimeetrine rõhk). Katsetest on teada, et normaalsetel tingimustel kaalub näiteks liiter vesinikku 0,0899 g, liiter hapnikku 1,4289 g ja liiter lämmastikku 1,2506 g. Vastavad molekulkaalud on 2,016, 32,00 ja 28,00. Jagades molekulkaalu liitrikaalule saame igal juhul ühe ja sama arvu 22,4. Seega omab gramm-molekul igasugust gaasi normaalsetel tingimustel 22,4-liitrise ruumala.

See arv tuleb meeles pidada, sest selle abil on kerge arvutada iga gaasi liitrikaalu (kui ka iga teise ruumala kaalu) normaalsetel tingimustel, nii et ei tarvitse mälu koormata suure hulga arv-andmetega.

***Näide.*** Arvutame 200 ml kloori kaalu normaaltingimustel. Kloori molekulkaal on 70,9. Liitrikaal $70,9 : 22,4 = 3,162$ g. 200 ml kaal on $3,162 : 5 = 0,633$ g.

***Harjutusi:*** 1) Kui palju kaalub normaalsetel tingimustel 1 liiter fluori ($M = 38$)?

2) Kui palju kaalub normaalsetel tingimustel 500 ml süsinikhapendit ($M = 28$)?

Arvutuse võib laiendada ka normaalsetest erinevatele temperatuuridele ja rõhkudele. Selleks on kõige sobivam kasutada Clapeyron'i valemit,

mis ühendab eneses Boyle'i ja Gay-Lussac'i seaduse. Clapeyroni võrrand omab järgmise kuju:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

kus $P$ — gaasi rõhk,

$V$ — gaasi ruumala,

$m$ — gaasi kaal,

$M$ — gaasi molekulkaal,

$R$ — gaaskonstant (püsiv),

$T$ — absoluutne temperatuur (võrdub $273 + t$ Celsiuse kraadides).

Keemia tava kohaselt väljendatakse $P$ elavhõbedasamba millimeetrites, $V$ — ml-tes, $m$ — grammides. Edasi, teades, et iga gaasi gramm-molekul ($m = M$) omab 0° C temperatuuril (273° absoluutse skaala järgi) ja 760 mm rõhul ruumi 22 400 ml, võib kergesti leida konstandi $R$ arvulise suuruse. Meie ühikute puhul $R = \frac{760 \cdot 22400}{273} = 62\,300$. Nõnda omab Clapeyroni võrrand määratud kujul järgmise ilme: $PV = 62\,300 \frac{m}{M} T$. On lihtne arvutada iga temas leiduvat muutuvat suurust, kui teised on teada.

*Näide.* Kui palju kaalub 700-millimeetrisel rõhul ja 20° C temperatuuril 400 ml vesinikku? Siin on teada kõik suurused peale $m$. Asetades need võrrandisse saame: $700 \cdot 400 = 62\,300 \frac{m}{2{,}016} \cdot 293$. Teostades arvutuse leiame, et $m = 0{,}0308$ g.

Esitatuga samataolised arvutused ei anna täiesti õigeid tulemusi, sest tegelikult ei allu gaasid täielikult Boyle'i ja Gay-Lussac'i „ideaalsetele" seadustele. Need lahkuminekud aga on küllalt väikesed, kui tingimused väga palju ei erine normaalsetest, nii et praktilisteks ülesanneteks on arvutused Clapeyroni võrrandi järgi täiesti rahuldavalt täpsed.

§ 5. **Aatomkaalud.** Avogadro seadus avas võimaluse molekulkaalude määramiseks ja pani ühtlasi kindla aluse ka aatomkaalude küsimuse lahendamisele. Tegelikult tuletusid viimased tihti otseselt esimestest. Teades näiteks kloori molekulkaalu (70,9) ja tema molekuli koosnemist kahest aatomist (gaasreaktsioonide ruumalade suhteist), leiame kohe kloori aatomkaalu — 35,45.

Küsimuse lahendamiseks tavalisemal juhul lähtuti elemendi ekvivalentkaalust ja tema lenduvate ühendite molekulkaalust. Näiteks süsiniku jaoks oli teada kaks isesugust ekvivalenti: 3 ja 6. Arusaadavalt peab

süsiniku a a t o m k a a l ühte langema vähima ekvivalentkaalu väärtusega või olema viimase täiskordne, s. o. võrduma 3, 6, 9, 12, 15, 18-ga jne. Tuli teha valik nende arvude hulgas. Selle valiku kriteeriumi andiski Avogadro seadus.

Et igasuguse süsinikühendi molekulis ei võinud olla vähem kui üks aatom süsinikku, siis peab selle vähim hulk molekulkaalus vastama tema aatomkaalule. Järelikult tuli määrata mitmesuguste süsinikühendite molekulkaalud, protsentuaalsed koostised, arvutada igal juhul süsinikuosa ja kõigist saadud arvudest valida kõige väiksem. Seesugused määramised andsid arvu 12. Sellepärast tulebki süsiniku aatomkaal võtta võrdseks kaheteistkümnega. Näitena toome arvutuse metaani, piirituse, eetri ja süsihappegaasi kohta:

| A i n e | Metaan | Piiritus | Eeter | Süsihappegaas |
|---|---|---|---|---|
| Molekulkaal . . . . . | 16 | 46 | 74 | 44 |
| Süsinikusisaldus $^0/_0$-des . . | 75,0 | 52,2 | 64,9 | 27,3 |
| Süsinikuosa molekulkaalus . | 12 | 24 | 48 | 12 |

1) Real juhtudel, kui ei tuntud mõne elemendi lenduvaid ühendeid, mille tõttu Avogadro seadusega avatud tee aatomkaalu määramiseks ei olnud rakendatav, osutas keemikuile suurt abi D u l o n g - P e t i t' s e a d u s (1819. a.): elemendi aatomkaalu korrutis tema erisoojusega tahkes olekus (s. o. väikeste kalorite arv, mis vajalik ühe grammi aine soojendamiseks ühe kraadi võrra) on ligikaudu konstantne. See nn. a a t o m n e s o o j u s e m a h t u v u s (aatomsoojus) on keskmiselt 6,4.

Selle seaduse kasutamine aatomkaalude selgitamiseks algas 1850. aasta ümber (Cannizzaro) ja teostus järgmiselt. Näiteks vasel olid teada kaks erisugust ekvivalentkaalu — 31,8 ja 63,6. Tema aatomkaal peab võrduma vähema ekvivalentkaaluga või mõne tema täiskordsega, s. o. võrduma 31,8 või 63,6 või 95,4-ga jne. Katseist oli teada vase erisoojus: tavalistel temperatuuridel on see 0,093. Jagades keskmise aatomsoojuse vase erisoojusega saame 6,4 : 0,093 = 69, mis on ligidane ülaltoodud teisele aatomkaalu võimalusele.

*Katse 7.* T s i n g i a a t o m s o o j u s j a a a t o m k a a l. Vatti või vilti mässitud 500-milliliitrisesse klaasi valatakse 200 ml vett, mille temperatuuri ($t^0$) mõõdetakse $0{,}1^0$-ste jaotistega termomeetri abil. Laia kaelaga koonusekujulisse kolvikesse pannakse 50 g granuleeritud tsinki, suletakse kolb korgiga ja asetatakse 10—15 minutiks keeva vee nõusse. Nende ettevalmistuste järel kallatakse $100^0$-ni soojunud tsink kiiresti veeklaasi, segatakse kohe hästi termomeetriga ja noteeritakse sellel kõige kõrgem temperatuur ($t$).

Katse arvutus teostub järgmiselt. Et vee erisoojus on 1, siis on tsingilt vette läinud soojuse hulk $1 \cdot (t - t^0) \cdot 200$ kalorit. Teiselt poolt kaotas jahtuv tsink $e \cdot (100 - t) \cdot 50$ kalorit, kusjuures tsingi erisoojus on märgitud $e$-ga. Need mõle-

# Elementide perioodiline süsteem.



**D. J. Mendelejev**
(1834—1907)

| Elementide rühmad | | | | | | | | Perioodid |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | II | III | IV | V | VI | VII | 0 | |
| | | | | | | 1<br>Vesinik<br>**H**<br>1,0 | 2<br>Heelium<br>**He**<br>4,0 | 1 |
| 3<br>Liitium<br>**Li**<br>6,9 | 4<br>Berüllium<br>**Be**<br>9,0 | 5<br>Boor<br>**B**<br>10,8 | 6<br>Süsinik<br>**C**<br>12,0 | 7<br>Lämmastik<br>**N**<br>14,0 | 8<br>Hapnik<br>**O**<br>16,0 | 9<br>Fluor<br>**F**<br>19,0 | 10<br>Neon<br>**Ne**<br>20,2 | 2 |
| 11<br>Naatrium<br>**Na**<br>23,0 | 12<br>Magneesium<br>**Mg**<br>24,3 | 13<br>Alumiinium<br>**Al**<br>27,0 | 14<br>Räni<br>**Si**<br>28,1 | 15<br>Fosfor<br>**P**<br>31,0 | 16<br>Väävel<br>**S**<br>32,1 | 17<br>Kloor<br>**Cl**<br>35,5 | 18<br>Argon<br>**Ar**<br>39,9 | 3 |
| 19<br>Kaalium<br>**K**<br>39,1 | 20<br>Kaltsium<br>**Ca**<br>40,1 | 21<br>Skandium<br>**Sc**<br>45,1 | 22<br>Titaan<br>**Ti**<br>47,9 | 23<br>Vanaadium<br>**V**<br>51,0 | 24<br>Kroom<br>**Cr**<br>52,0 | 25<br>Mangan<br>**Mn**<br>54,9 | | 4 |
| 29<br>Vask<br>**Cu**<br>63,6 | 30<br>Tsink<br>**Zn**<br>65,4 | 31<br>Gallium<br>**Ga**<br>69,7 | 32<br>Germaanium<br>**Ge**<br>72,6 | 33<br>Arseen<br>**As**<br>74,9 | 34<br>Seleen<br>**Se**<br>79,0 | 35<br>Broom<br>**Br**<br>79,9 | 36<br>Krüpton<br>**Kr**<br>83,7 | |
| 37<br>Rubiidium<br>**Rb**<br>85,5 | 38<br>Strontsium<br>**Sr**<br>87,6 | 39<br>Ütrium<br>**Y**<br>88,9 | 40<br>Tsirkoonium<br>**Zr**<br>91,2 | 41<br>Nioobium<br>**Nb**<br>92,9 | 42<br>Molübdeen<br>**Mo**<br>96,0 | 43<br>Masuurium<br>**Ma** | | 5 |
| 47<br>Hõbe<br>**Ag**<br>107,9 | 48<br>Kadmium<br>**Cd**<br>112,4 | 49<br>Indium<br>**In**<br>114,8 | 50<br>Tina<br>**Sn**<br>118,7 | 51<br>Antimon<br>**Sb**<br>121,8 | 52<br>Telluur<br>**Te**<br>127,6 | 53<br>Jood<br>**J**<br>126,9 | 54<br>Ksenon<br>**X**<br>131,3 | |
| 55<br>Tseesium<br>**Cs**<br>132,9 | 56<br>Baarium<br>**Ba**<br>137,4 | 57—71<br>Lantaan<br>**La**<br>138,9 ja<br>lantaniidid | 72<br>Hafnium<br>**Hf**<br>178,6 | 73<br>Tantaal<br>**Ta**<br>180,9 | 74<br>Volfram<br>**W**<br>183,9 | 75<br>Reenium<br>**Re**<br>186,3 | | 6 |
| 79<br>Kuld<br>**Au**<br>197,2 | 80<br>Elavhõbe<br>**Hg**<br>200,6 | 81<br>Tallium<br>**Tl**<br>204,4 | 82<br>Plii<br>**Pb**<br>207,2 | 83<br>Vismut<br>**Bi**<br>209,0 | 84<br>Poloonium<br>**Po**<br>210 | 85 | 86<br>Raadon<br>**Rn**<br>222 | |
| 87 | 88<br>Raadium<br>**Ra**<br>226,0 | 89<br>Aktiinium<br>**Ac**<br>227 | 90<br>Toorium<br>**Th**<br>232,1 | 91<br>Protaktiinium<br>**Pa**<br>231 | 92<br>Uraan<br>**U**<br>238,1 | | | 7 |

| VIII | | |
|---|---|---|
| 26<br>Raud<br>**Fe**<br>55,8 | 27<br>Koobalt<br>**Co**<br>58,9 | 28<br>Nikkel<br>**Ni**<br>58,7 |
| 44<br>Ruteenium<br>**Ru**<br>101,7 | 45<br>Roodium<br>**Rh**<br>102,9 | 46<br>Palladium<br>**Pd**<br>106,7 |
| 76<br>Osmium<br>**Os**<br>190,2 | 77<br>Iriidium<br>**Ir**<br>193,1 | 78<br>Plaatina<br>**Pt**<br>195,2 |

## Lantaniidid

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58<br>Tseerium<br>**Ce**<br>140,1 | 59<br>Praseodüüm<br>**Pr**<br>140,9 | 60<br>Neodüüm<br>**Nd**<br>144,3 | 61 | 62<br>Samaarium<br>**Sm**<br>150,4 | 63<br>Euroopium<br>**Eu**<br>152,0 | 64<br>Gadoliinium<br>**Gd**<br>156,9 | 65<br>Terbium<br>**Tb**<br>159,2 | 66<br>Düsproosium<br>**Dy**<br>162,5 | 67<br>Holmium<br>**Ho**<br>163,5 | 68<br>Erbium<br>**Er**<br>167,2 | 69<br>Tuulium<br>**Tu**<br>169,4 | 70<br>Ütterbium<br>**Yb**<br>173,0 | 71<br>Kassiopeium<br>**Cp**<br>175,0 |

mad soojushulgad peavad olema võrdsed, s. o. $1 \cdot (t - t^0) \cdot 200 = e \cdot (100 - t) \cdot 50$, millest järgneb, et

$$e = \frac{(t - t^0) \cdot 200}{(100 - t) \cdot 50}$$

Jagades Dulong-Petit' seadusega määratud aatomsoojuse keskmise väärtuse (6,4) saadud tsingi erisoojusega, saame tsingi ligikaudse aatomkaalu, mida on kerge täpsustada ekvivalentkaalu abil (32,7). Kirjeldatud katset võib sooritada ka rea teiste metallidega, mis veega ei reageeri (Al, Cu, Hg jne.). Katse tulemused on seda täpsemad, mida väiksem on metalli aatomkaal ja mida suurem on katseks võetud metalli hulk vee suhtes.

Cannizzaro töödele järgnenud üldkehtivate aatomkaalude fikseerimine oli määratu suureks edusammuks keemia arengus. Avanes võimalus selle teaduse organiseerimiseks ja tolleks ajaks elementide omaduste kohta määratul hulgal kogunenud materjali süstematiseerimiseks. Sellesuunalised katsed õnnestusid hiilgavalt 1870. a. paiku Mendelejevil. Tänu temale „teame nüüd, et elementide keemilised omadused osutuvad nende aatomkaalude perioodiliseks funktsiooniks, et järelikult nende omadused on tingitud nende aatomkaalu suurusest" (Engels).

Mendelejev lähtus kujutlusest, et aatomi kõige olulisemaks omaduseks on tema kaal, mis peaks seetõttu aluseks olema elementide süstematiseerimisel. Asetades elementid ritta aatomkaalu suuruse järjekorras, avastas Mendelejev nende keemiliste omaduste muutuses perioodilisuse: selgus, et igale selle rea elemendile leidub teatava arvu teiste järel analoogiline. Asetades sarnanevate omadustega elemendid üksteise alla, saigi Mendelejev selle perioodilise süsteemi, mis on tänapäevasel kujul esitatud juuresoleva tabelina. Selles on antud elementide järjekorranumbrid (aatomnumbrid), elementide nimetused, nende sümbolid ja tänapäevased aatomkaalud (pisut ümardatud).

Kui aatomkaalude määramine andis võimaluse elementide perioodilise süsteemi püstitamiseks, siis see süsteem omalt poolt andis keemikuile uue meetodi aatomkaalude määramiseks. Esimesena tarvitas seda Mendelejev ise, määrates või korrigeerides sel teel mitmete elementide aatomkaalusid. Näitena vaatleme indiumi juhtu. Mendelejevi ajal oli indiumi kohta teada ainult ekvivalentkaal, ümardatult 38,3. Järelikult võis indiumi aatomkaal olla 38,3, 76,6, 114,9, 153,2 jne. Lenduvaid indiumiühendeid ei tuntud. Mendelejev arutas ligikaudu järgmiselt: Kui võtta indiumi aatomkaaluks 38,3, siis peaks ta perioodilises süsteemis olema kloori järel, s. o. kaaliumi kohal (nr. 19; nullrühma elemente tol ajal ei tuntud). Oma omadustelt ei ole aga indium hoopiski sarnane selle vertikaalse rühma teiste elementidega; järelikult ei ole mainitud oletus õige.

Kui aatomkaaluks võtta 76,6 (nagu tol ajal õigeks peetigi), siis peaks indium asetsema seleeni kohal (nr. 34). Nagu esimeselgi juhul, ei ole indium ka siin sugugi sarnane selle vertikaalrühma teiste elementidega. Järgmise võimaliku aatomkaalu (114,9) puhul satub indium 49. kohale, s. o. ühisesse püstritta alumiiniumiga (nr. 31; galliumi tol ajal ei tuntud), millega ta oma omadustelt on üsna sarnane. Järelikult peab indiumi aatomkaal võrduma just 114,9-ga. Hiljem leidsid see ja teised Mendelejevi osutatud aatomkaalud katselise kinnituse. Uue elemendi aatomkaalu kindlakstegemine tugineb tänapäeval, tänu perioodilisele süsteemile, selle ekvivalentkaalu võimalikult täpsele määramisele.

Kui võrrelda üksikute elementide aatom- ja ekvivalentkaalusid, siis selgub, et aatomkaal on võrdne ekvivalentkaaluga või on selle kahe-, kolme- jne. -kordne suurus. Arvu, mis näitab, mitu korda aatomkaal on suurem ekvivalentkaalust, nimetatakse vaadeldava elemendi v a l e n t s i k s. Näiteks vesiniku puhul on aatomkaal võrdne ekvivalentkaaluga. Järelikult on vesinik ü h e v a l e n t n e element; hapniku aatomkaal 16 on tema ekvivalentkaalust 8 kaks korda suurem, tähendab, hapnik on k a h e v a l e n t n e, jne. Element, millel on kaks või rohkem erisugust ekvivalentkaalu (näiteks vask), omab m u u t l i k u v a l e n t s i ja esineb, olenevalt tingimustest, erisuguse valentsiga.

„Valentsi" füüsikaline mõte selgub järgnevast. Kui mingi element, näiteks hapnik, sisaldab oma aatomkaalus kaks ekvivalentkaalu, siis see tähendab, et ühendites on üks tema aatomkaal seoses mingi teise ühevalentse elemendi kahe aatomkaaluga. Teiste sõnadega, üks hapniku aatom on võimeline siduma mingi ühevalentse elemendi (näiteks vesiniku) kahte aatomit. Seega *on valents arv, mis näitab, mitme vesiniku (või teise ühevalentse elemendi) aatomiga on antud aatom võimeline ühinema või kui palju seesuguseid on ta võimeline asendama.*

Elementide valentsi mõiste, mille väljendas esimesena Frankland 1852. a., levis laiemalt alles üldtarvitatavate aatomkaalude fikseerimisega ja sai tänapäevalgi kehtiva keemiliste ühendite ehituse teooria aluseks.

**§ 6. Keemilised valemid ja võrrandid.** Praegu on meil isegi raske kujutleda seda segadust, mis valitses keemiliste tähististe alal enne Avogadro hüpoteesi tunnustamist. Mingisuguseid üldkehtivaid aatomkaalusid ei olnud ja iga keemik lähtus temale isiklikult kõige tõenäolisemaist seisukohtadest; tihti muutusid viimased üksikute katsete järel, ja see asjaolu muutis kohe keemiliste ühendite väljendamise vormi — k e e m i l i s i v a l e m e i d. Isegi vee jaoks ei olnud üldkehtivat märkimisviisi.

Keerulisemate ühendite ülesmärkimises olid lahkuminekud nii suured, et keemikuil tihti raske oli üksteist mõista.

Kõik need raskused kadusid üldkehtivate aatomkaalude tarvitusele võtmisega. Viimaks leidsid keemikud ühise keele. Mingi keemilise ühendi kõige lihtsama valemi püstitamine ei osutunud enam raskeks: oli vaja leida ühendi protsentuaalne koostis (keemilise analüüsi teel) ja teada koostise elementide aatomkaalud.

*Näide 1.* Süsiniku ja kloori ühend omab järgmise koostise: C—7,8%, Cl—92,2%. Vastavad aatomkaalud on 12,0 ja 35,5. Arutame järgmiselt: Kui süsiniku ja kloori aatomkaalud oleksid võrdsed, siis väljendaksid koostise protsendid kohe aatomite arvu suhet molekulis. Teadagi ei ole see nii. Otsitava suhte leidmiseks on niisiis vaja arvutada aatomkaalude suurus. Arusaadav, et mida suurem on elemendi aatomkaal, seda vähem on suhteliselt tema aatomeid molekulis antud kaalulise koostise puhul. Selleks, et leida iga elemendi aatomite molekulis sisaldise suhtelist arvu (aatomfaktoreid), on vaja protsentarvud jagada vastavate aatomkaaludega. Seda tehes leiame, et süsiniku faktor on 0,65 ja kloori oma 2,60. Need arvud väljendavad aatomite arvu suhet molekulis. Kuid nad on murdarvud; molekulis võib aga esineda ainult täisarv aatomeid. Täisarvudele üleviimiseks jagame mõlemaid suhtarve väiksemaga. Saadud arvud (aatomite kordarvud) 1 ja 4 väljendavad elementide aatomite arve vaadeldava ühendi (süsiniktetrakloriidi) kõige lihtsamas valemis. Viimaseks osutub järelikult $CCl_4$.

Kõiki arvutusi on sobiv väljendada tabeli kujul:

| Ühendis esinevad elemendid | Koostis %-des | Aatomkaal | Aatomfaktor | Lihtsaim aatomi kordarv |
|---|---|---|---|---|
| C | 7,8 | 12,0 | 0,65 | 1 |
| Cl | 92,2 | 35,5 | 2,60 | 4 |

*Näide 2.* Katsume leida juba esinenud vaseühenditele seoses hapnikuga kõige lihtsamad valemid. Arvutused esitame ülalnäidatud kujul:

| Ühendis esinevad elemendid | Koostis %-des | Aatomkaal | Aatomfaktor | Lihtsaim aatomi kordarv |
|---|---|---|---|---|
| 1) Cu | 88,8 | 63,6 | 1,4 | 2 |
| O | 11,2 | 16,0 | 0,7 | 1 |
| 2) Cu | 79,9 | 63,6 | 1,25 | 1 |
| O | 20,1 | 16,0 | 1,25 | 1 |

Seega on vastavad kõige lihtsamad valemid: $Cu_2O$ ja CuO.

***Näide 3.*** Leiame glütseriini kõige lihtsama valemi. Protsentuaalne glütseriini koostis on: C—39,14%, H—8,70%, O—52,16%.

| Ühendis esinevad elemendid | Koostis %-des | Aatomkaal | Aatomfaktor | Lihtsaim aatomi kordarv |
|---|---|---|---|---|
| C | 39,14 | 12,0 | 3,26 | 1 |
| H | 8,70 | 1,0 | 8,70 | 2,67 |
| O | 52,16 | 16,0 | 3,26 | 1 |

Nähtub, nagu sisalduks glütseriini molekulis 2,67 aatomit vesinikku. See ei ole muidugi võimalik. Arvutuse tulemused näitavad, et glütseriini molekulis ei ole mitte üks molekul süsinikku ja hapnikku, vaid rohkem, ja vastavalt rohkem ka vesinikuaatomeid. Silmas pidades, et aatomi kordarvude suhe ei saa muutuda, proovime neid korrutada 2-ga, 3-ga jne. selleks, et muuta vesiniku aatomi kordarvu täisarvuks. Kahega korrutades saame: 2, 5,34 ja 2. Vesiniku kordarv erineb ikkagi jälle tugevasti täisarvust. Korrutades kolmega saame: 3, 8,01 ja 3. Järelikult kujuneb glütseriini molekuli valemiks $C_3H_8O_3$.

***Näide 4.*** Leida etaani kõige lihtsam valem:

| Ühendis esinevad elemendid | Koostis %-des | Aatomkaal | Aatomfaktor | Lihtsaim aatomi kordarv |
|---|---|---|---|---|
| C | 80,0 | 12,0 | 6,67 | 1 |
| H | 20,0 | 1,0 | 20,0 | 3 |

Saame valemi $CH_3$.

Teades ainete kõige lihtsamaid valemeid võime arvutada molekulkaalud (võrdsed molekulides esinevate aatomite kaalude summaga) ja võrrelda neid katsetel leitutega.

| Molekulkaal | Süsinik-tetrakloriid | Vask-alahapend | Vaskhapend | Glütseriin | Etaan |
|---|---|---|---|---|---|
| Lihtsaima valemi järgi . . . . . | 153,8 | 143,2 | 79,6 | 92,0 | 15 |
| Katseist . . . . | 154 | Määramisviis ei ole tuntud | | 92 | 30 |

Nõnda kinnitab molekulkaalu määramine süsiniktetrakloriidi ja glütseriini valemeid, kuna etaani puhul õigeks osutub k a h e k o r d n e valem, s. o. $C_2H_6$. Järelikult väljendavad kõige l i h t s a m a d valemid ühen-

dite aatomset koostist ainult siis, kui nad leiavad kinnitust molekulkaalu määramise kaudu. Teiste sõnadega, ühendi *tõelise* valemi püstitamiseks on peale protsentuaalse koostise ja aatomkaalude veel vaja teada ühendi katseliselt leitud molekulkaalu.

Kuigi tänapäeval on teada mitmeid molekulkaalu määramise meetodeid, esineb siiski rida ühendeid (näiteks mõlemad vaskoksüüdid), millede puhul ei ole ükski neist meetodeist rakendatav. Kõigil säärastel juhtudel oleme sunnitud rahulduma kõige lihtsamate valemitega, võttes neid tingimisi tõelistena.

***Harjutusi:*** 1) Leida ühendi kõige lihtsam valem. Ühendi koostis on 1,6% H, 22,2% N ja 76,2% O.

2) Leida ühendi kõige lihtsam valem. Ühendi koostis on 29,1% Na, 40,5% S ja 30,4% O.

3) Leida glükoosi (viinamarjasuhkru) tõeline valem, teades, et glükoos koosneb 40,0% C, 6,7% H, 53,5% O ja ta molekulkaal on 180.

Teades mingi ühendi valemit, võib kergesti arvutada tema protsentuaalse koostise. Selleks liidame aatomkaalud ühendi molekulkaalu leidmiseks, mille järel leiame protsentuaalse koostise tavaliste aritmeetikareeglite järgi. Praktikas kohtame väga tihti protsentuaalse koostise arvutamist valemi järgi. Seejuures on enamasti vaja leida ainult ühe teatava osise protsentuaalset hulka.

***Näide.*** Arvutada väävelhappe, $H_2SO_4$, protsentuaalne koostis. Väävelhappe molekulkaal on: $2 \cdot 1{,}0 + 32{,}1 + 4 \cdot 16{,}0 = 98{,}1$. Siit saame:

$$\%\,H = \frac{2{,}0 \cdot 100}{98{,}1} = 2{,}04\,;\quad \%\,S = \frac{32{,}1 \cdot 100}{98{,}1} = 32{,}70;$$

$$\%\,O = \frac{64{,}0 \cdot 100}{98{,}1} = 65{,}26.$$

***Harjutusi:*** 1) Sooritada naatriumhüdroksüüdi (NaOH) täielik protsentuaalse koostise arvutus.

2) Hõbedaühendite hind on ligikaudu protsentuaalne nendes sisalduva hõbedaga. Missuguse selle elemendi sool on kallim: hõbenitraat ($AgNO_3$) või hõbesulfaat ($Ag_2SO_4$)?

Ühendi keemilise valemi leidmine lihtsustub tihti tunduvalt, kui on teada koostise elementide valents. Vaatleme algul kõige lihtsamat juhtu, kus ühend koosneb ainult kahest erinevast elemendist, näiteks alumiiniumist ja hapnikust. Alumiinium on kolme-, hapnik aga kahevalentne. Valentsi mõistest enesest järeldub, et keemilises ühendis leiduvad aatomid ei saa omada vabu valentse. Seepärast peab alumiiniumi valentside üldarv võrduma hapniku valentside üldarvuga. Kõige väiksem ilma jäägita 2-ga ja 3-ga jagatav arv (kõige väiksem kordarv) on 6. Tähendab, alumiiniumi kui ka hapniku valentside üldarv peab olema 6. Et alumiiniumi iga aatom on

kolmevalentne, läheb kuue valentsi saamiseks vaja kaks alumiiniumi aatomit. Samuti on kuue valentsi saamiseks vaja kolm hapniku aatomit. Nõnda kujuneb alumiiniumi ja hapniku ühendi kõige lihtsamaks valemiks $Al_2O_3$.

Tegelikult pole olemas kõiki valentsi seisukohalt mõeldavaid ühendeid. Nende tekkimise võimalus oleneb esmajärjekorras elementide keemilistest omadustest, aga ka välistingimustest. Seepärast on näiteks vaadeldud ühend $Al_2O_3$ tegelikult olemas, kuna aga valentsi järgi mõeldav ühend $AlH_3$ tegelikult ei esine, sest alumiinium ei ühine vesinikuga. Sellest järgneb, et valemite koostamine valentside alusel omab ainult siis mõtte, kui on teada, et elemendid on võimelised ühinema.

***Harjutusi:*** 1) Koostada naatriumi ja hapniku ühendi valem, teades, et naatrium on ühevalentne.

2) Koostada vismuti ja väävli ühendi valem, teades, et selles ühendis on vismut kolmevalentne, väävel aga kahevalentne.

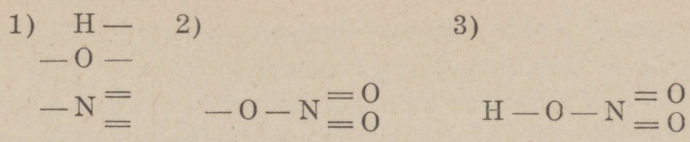
3) Koostada perkloorhappeanhüdriidi (kloori ja hapniku ühendi) valem, teades, et selles ühendis on kloor seitsmevalentne.

Keerulisemail juhtudel, kui ühendid koosnevad kolmest või enamast elemendist, läheb valemite koostamiseks valentside järgi veel tarvis mõningaid täiendavaid andmeid. Näiteks lämmastikhappe valemi püstitamiseks ei piisa teadmisest, et koostise osadeks on H, O ja N, et lämmastik esineb viievalentsena ja et vesiniku ja hapniku valents on alati püsivad, võrdudes vastavalt 1-ga ja 2-ga, vaid on vajalikud veel mõningad teadmised, ilma milledeta jääks ülesanne määramatuks. Teades lämmastikhappe keemilistest omadustest, et tema molekulis on vesinikku ja lämmastikku kumbagi üks aatom ja et nad ei seisa omavahel otseses ühenduses, võib saada juba täiesti määratud valemi.

Võtame arutluse aluseks kõige kõrgema valentsiga elemendi (antud juhul lämmastiku). Kui viievalentne lämmastik ei ole otseselt seotud vesinikuga, siis peavad kõik tema valentsid seotud olema hapnikuga. Et viimane on kahevalentne, võivad tema kaks aatomit ühineda lämmastikuga täielikult, kolmas ainult ühe valentsiga, et siduda lämmastiku kõiki viit valentsi. Sellel kolmandal hapniku aatomil jääb siis üks valents vabaks, mis seob nähtavasti vesiniku aatomi. Nii on kõik valentsid seotud ja lämmastikhappe valem on $HNO_3$.

Ülevaadet sellistest arutlustest võib paremini saada nn. struktuurvalemite kaudu, millede puhul märgitakse aatomivahelised sidemed kriipsukestega, kusjuures üks kriips vastab ühele valentsile. Arutletud

lämmastikhappe valemi püstitamise järjekordsed astmed võib esitada struktuursete tähististega



Viimane väljendabki lämmastikhappe molekuli ehitust.

Ilmselt annavad struktuurvalemid vaadeldavaist aineist hoopis täielikuma kujutluse kui tavalised, sest nad näitavad teatava aatomite hulga kõrval ka seda, kuidas need aatomid on molekulis üksteisega seotud. Struktuurvalemite püstitamine nõuab tihti omaette suuri uurimisi. Asjaolu, et paljud teadlased on tegelnud ja tegelevad seesuguste uurimistega, seletub struktuurvalemite suure tähtsusega keemias, eriti orgaanilises keemias, mis ongi täielikult nendele ehitatud. Kõige lihtsamaid valemeid anorgaanilises keemias tavaliselt ei kirjutata täielike struktuurvalemitena, kuigi nad tihti osutuvad viimaste varjatud kujudeks. Näiteks märgitakse lämmastikhape $HNO_3$-ga (mitte aga $NHO_3$-ga ega $NO_3H$-ga) selleks, et osutada lämmastiku aatomi tsentraalsele asendile molekulis.

***Harjutusi:*** 1) Koostada vismutsulfiidi struktuurvalem.

2) Koostada perkloorhappeanhüdriidi struktuurvalem.

3) Koostada fosforhappe ($H_3PO_4$) struktuurvalem, teades, et selles ühendis on fosfor viievalentne, vesinik ei ole temaga otseses seoses ja et hapniku molekulid ei ole omavahelises seoses.

Mõningal juhul tuleb lahendada ka vastupidine ülesanne — leida elemendi valents juba ühendi antud valemi järgi. Kui viimane on antud struktuurvormis, siis on elementide valents selles kohe nähtav. Ainult kahest elemendist koosnevate ühendite tavaliste valemite puhul on küllaldane teada ühe elemendi valentsi, et leida teise oma.

***Näide.*** Antud on valem $P_2O_5$. Leida fosfori valents selles ühendis. Molekulis sisaldub viis hapniku aatomit, seega kokku on hapnikul kümme valentsi. Nendele peavad vastama kümme fosfori valentsi. Et molekulis on kaks fosfori aatomit, siis jääb kummalegi neist viis valentsi. Niisiis on fosfor selles ühendis viievalentne.

***Harjutusi:*** 1) Leida arseeni valents ühendis $As_2S_5$, teades, et selles sisalduv väävel on kahevalentne.

2) Leida mangani valents ühendis $Mn_2O_7$.

Kolmest või rohkemast isesugusest elemendist koosnevate ühendite puhul on lahendus keerulisem. Selleks, et määrata mingi elemendi valentsi,

on vaja seda teada kõigil teistel ja peale selle peab omama mõningaid täiendavaid teatmeid molekuli ehituse kohta.

*Näide.* Määrata väävli valents väävelhappes ($H_2SO_4$). Seejuures teame vesiniku olevat ühe-, hapniku aga kahevalentse, ja viimase aatomid ei ole omavahel seoses. Ometi on seda veel vähe, sest arutlusviisist olenevalt võime saada kaks erinevat lahendust: 1) Neljale hapniku aatomile vastavad kaheksa valentsi, kahele vesiniku aatomile kaks; kokku omame kümme valentsi, mis peaksid olema võrdsed väävli valentsiga. Järelikult peaks väävel olema kümnevalentne. 2) Neli hapniku aatomit annavad kaheksa valentsi, milledest kaks kuuluvad vesiniku sidumiseks, kuna väävli jaoks jääb kuus; selle lahendusviisi järgi oleks väävel seega kuuevalentne. Kui me aga täiendavalt teame, et väävelhappes ei ole vesinik väävliga otseses ühenduses, siis jääb võimalikuks ainult teine lahendus. Niisiis on väävel väävelhappes kuuevalentne.

*Harjutusi:* 1) Leida fosfori valents ühendis $POCl_3$, teades, et selles ühendis on kloor ühevalentne ja ei ole otseses seoses hapnikuga.

2) Leida kloori valents perkloorhappes $HClO_4$, teades, et vesinik ei ole klooriga ega hapniku aatomid üksteisega otseses ühenduses.

Valentsi mõistet võib laiendada ka mingile aatomite rühmale molekuli koostises. Nii on lämmastikhappes rühm $NO_3$ seotud ühe vesinikuaatomiga ja on järelikult ühevalentne. Väävelhappes on rühm $SO_4$ seoses kahe vesinikuaatomiga, on niisiis kahevalentne, jne. Kui me kujutleme enesele seesugust rühma ilma vesinikuta, siis omab ta iseenesest mõista vabu valentse (meie näiteis vastavalt ühe või kaks) ja ei ole seepärast võimeline iseseisvalt püsima. Selliseid vabu valentse omavaid aatomirühmi nimetatakse radikaalideks. Happeradikaale, näiteks $NO_3$ ja $SO_4$, nimetatakse ka happejääkideks. Radikaalide mõiste tõttu lihtsustub tihtigi valemite koostamine valentside järgi, sest et paljude keemiliste reaktsioonide puhul siirduvad radikaalid muutumatult ühelt elemendilt teisele.

*Näide.* Alumiiniumi reageerides väävelhappega eraldub vesinik ja tekib alumiiniumsulfaat. Järelikult astub alumiinium reaktsioonil ühendusse radikaaliga $SO_4$. Kirjutagem alumiiniumsulfaadi valem, kui on teada, et alumiinium on kolmevalentne ja happejääk $SO_4$ kahevalentne. Kahe ja kolme väikseim kordarv on 6; seega peavad molekuli astuma kaks aatomit alumiiniumi ja kolm happejääki $SO_4$, andes valemiks $Al_2(SO_4)_3$. Kui selline valem ja molekulis esineva radikaali valents on teada, võib määrata metalli valentsi ja vastupidi.

*Harjutusi:* 1) Mitmevalentne on tina ühendis $Sn(SO_4)_2$?

2) Leida kaltsiumi valents, kui on teada tema fosforhappesoola valem $Ca_3(PO_4)_2$ ja fosforhappe valem $H_3PO_4$.

3) Teades eelmisest harjutusest kaltsiumi valentsi, näidata, missugune peaks olema süsihappe valem, kui tema kaltsiumsoola valem on $CaCO_3$.

Osates leida ainete keemilisi valemeid, võime asuda järgmise ülesande lahendamisele — k e e m i l i s t e  v õ r r a n d i t e koostamisele. Kuna esimesed võimaldavad meil ainete lühendatud (nn. stenograafilist) ülesmärkimist, osutuvad teised samataolisteks keemiliste reaktsioonide ülestähendisteks.

Keemiliste võrrandite vasakule poolele märgitakse kõigi lähteainete valemid, paremale poolele — reaktsiooni kõigi tulemuste valemid. Iga valemi ette pandav k o e f i t s i e n t näitab, kui palju antud aine molekule läheb reaktsiooni või saadakse selle tagajärjel. Kui koefitsient on 1, siis seda ei kirjutata.

Näitena toome raudoksüüdi ja väävelhappe vahelise reaktsiooni astmelise k e e m i l i s e  v õ r r a n d i  k o o s t a m i s e, milleks on vajalik sooritada järgmist:

1) Kirjutada võrrandi vasakule poolele kõigi lähteainete valemid, ühendades need plussmärgiga:

$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 = \qquad (I)$$

2) Ettevalmistavalt märkida (mitte arvesse võttes valentsi) reaktsioonil tekkivate ainete koostis ja ühendada saadud esialgsed valemid plussmärgiga. Saadavate produktide koostise võib märkida kvalitatiivse uurimise reaktsiooni käigu alusel või teades reageerivate ainete ja nende elementide omadusi:

$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 = Fe|SO_4 + H|O \qquad (II)$$

3) Kontrollida kõiki esialgselt märgitud valemeid nendes esinevate elementide või radikaalide valentside järgi ja parandada need (kui saadavate ainete valemid fikseeritakse keemilise analüüsi alusel, siis liituvad 2. ja 3. aste ühte):

$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad (III)$$

4) Kontrollida iga elemendi aatomite (või radikaalide) arvu kummaski võrrandi osas ja korrastada võrrand, asetades valemite ette vastavad koefitsiendid. Aatomite arvu kontrolli alatagu elemendist (või radikaalist), mis reaktsioonist osa võtab vähimate kordarvudega, ja lõpetatagu suurimate kordarvudega elemendiga (enamasti hapnikuga):

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \qquad (IV)$$

Muidugi pole vaja iga koostatavat võrrandit neli korda ümber kirjutada, mida siin on tehtud ainult näitlikkuse pärast. Võrrandi koostamise protsessi jagamine esitatud astmeisse on tehtud ainult selleks, et harjutada mõtet minema kindlas suunas, mis ülimal määral aitab hoiduda vigadest keerulisemate keemiliste reaktsioonide kirjutamisel.

*Harjutusi:* 1) Koostada reaktsioonide võrrandid ühelt poolt metalliliste Na (ühevalentne), Mg (kahevalentne) ja Al (kolmevalentne) ja teiselt poolt sool-, väävel- ja fosforhappe vahel. Kõigil juhtudel eraldub vesinik ja tekib vastav sool.

2) Koostada võrrandid kaltsiumoksüüdi (CaO) reageeringuist sool-, väävelkui ka fosforhappega. Kõigil juhtudel tekivad vesi ja vastav kaltsiumisool.

3) Koostada võrrandid kaalium- (KOH), baarium- [$Ba(OH)_2$] ja raudhüdroksüüdi [$Fe(OH)_3$] reageeringuist lämmastik-, väävel- ja fosforhappega. Kõigil juhtudel tekivad vesi ja vastavad soolad.

Metallide valentsi määramiseks peetagu silmas, et radikaal OH, mida nimetatakse hüdroksüüliks, on ühevalentne (milles on kerge veenduda, kujutades vett struktuurvalemiga H — O — H).

Teades mingi keemilise reaktsiooni võrrandit, võime selle alusel teostada mitmesuguseid sellega seotud arvutusi. Ühenduses sellega olgu teada, et keemilise elemendi märk (sümbol) omab üheaegselt kaks mõistet: aatomi ja kaalu oma. Ühe mõistena tähendab näiteks sümbol O ühte hapniku aatomit, kuna ta teisena tähendab aatomkaalule vastavat kaalulist hulka, s. o. hapniku 16 kaalulist ühikut. Valemite koostamisel valentsi järgi opereerime esimese tähendusega, keemiliste arvutuste puhul teisega. Viimasel juhul võime kasutada igasuguseid kaaluühikuid (gramme, kilogramme jne.), kuid mõistagi peavad ühikud kõigi arvutatavate elementide jaoks olema ühed ja samad.

***Näide 1.*** Kui palju väävelhapet kulub 100 g Al-ga reageerimiseks ja kui palju tekib seejuures alumiiniumsulfaati ja vesinikku? Reaktsiooni võrrand: $2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$. Arvutuse arendame järgnevalt:

1) Lähtudes elementide aatomkaaludest arvutame meid huvitavate aatomite ja molekulide üldised kaalud, mis reaktsioonist osa võtavad (s. o. kaalud ühes koefitsientide arvestusega), ja kirjutame need võrrandi peale vastavaile kohtadele:

$$\frac{54,0}{2 \cdot 27,0} + \frac{294,3}{3(2 \cdot 1,0 + 32,1 + 4 \cdot 16,0)} = \frac{342,3}{2 \cdot 27,0 + 3(32,1 + 4 \cdot 16,0)} + \frac{6,0}{3 \cdot 2,0}$$

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

2) Meid huvitavate andmete leidmiseks koostame ja lahendame vastavad võrded:

a) Kui 54,0 g Al reageerib 294,3 g väävelhappega, siis 100 g Al reageeriks $x$ g happega:

Al $H_2SO_4$
54,0 — 294,3

100 — $x$, kust $x = \frac{294,3 \cdot 100}{54,0} = 543$ g

b) Alumiiniumsulfaadi jaoks saame samataoliselt:

Al $Al_2(SO_4)_3$
54,0 — 342,3

100 — $x$, kust $x = \frac{342,3 \cdot 100}{54,0} = 632$ g

c) Lõpuks vesiniku jaoks:

Al $H_2$
54,0 — 6,0

100 — $x$, kust $x = \frac{6,0 \cdot 100}{54,0} = 11$ g

***Näide 2.*** On vaja valmistada 10 kg hõbenitraati ($AgNO_3$). Kui palju kulub selleks puhast metallilist hõbedat? Et antud juhul huvitab meid ainult üks element — hõbe, siis ei ole reaktsiooni võrrand arvutuse jaoks tingimata tarvilik. Leiame kõigepealt $AgNO_3$ molekulkaalu: $107,9 + 14,0 + 3 \cdot 16,0 = 169,9$. Ühest hõbeda aatomist tekib üks molekul $AgNO_3$; seepärast on meid huvitav võrre järgmine:

Ag $AgNO_3$
107,9 — 169,9

$x$ — 10, kust $x = \frac{107,9 \cdot 10}{169,9} = 6,35$ kg

***Harjutusi:*** 1) Kas oleks õige raudsulfiidi (FeS) saamiseks rauast ja väävlist võtta neid võrdsetes kaalulistes hulkades? Arvutada, kui palju on vaja võtta rauda ja väävlit 10 kg raudsulfiidi saamiseks.

2) Tsinkkloriidi tarvitatakse tehnikas liiprite immutamiseks, et neid kaitsta mädanemise vastu. Kui palju tsinki ja kontsentreeritud soolhapet kulub 1000 kg tsinkkloriidi valmistamiseks? Reaktsiooni võrrand: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$. Happehulga arvutamisel võetagu arvesse, et ta sisaldab ainult 36% HCl (ülejääk on vesi).

3) Tööstusse anti 200 g puhast kulda töötlemiseks kuldkloriidiks ($AuCl_3$). Kui suur peab olema produkti saagis? Kas tööstus töötab hästi, kui ta andis 220 g kuldkloriidi?

Esitatud näiteist selgub, kui tähtis on õppida valdama keemilisi arvutusi. Ilma nendeta pole mõeldav töö organiseerimine tööstuses ega toodangu kontroll. Kontrolli sobivuse huvides väljendatakse produktide saagis

tavaliselt protsentides teoreetilisest. Saagise suurus oleneb peamiselt keemilise protsessi iseloomust ja kasutatavast tehnoloogilisest menetlusest, annab aga ka võimaluse otsustada tööstuse töö kvaliteedi üle. Nii näiteks kujunes kuldkloriidi saagis esitatud harjutuse andmeil ainult $(220 \cdot 100) : 308 = 71{,}5\%$ teoreetilisest. Tema saamise protsess on aga iseenesest üsna lihtne ega ole seotud kuigi oluliste kadudega. Sellest järgneb, et töö toimus tööstuses ebarahuldavalt.

## II. õhk. Hapnik.

§ 1. **õhk.** Ilma et me seda märkaksime, elame hiiglasuure õhuookeani põhjal. See gaaside segu, mida me nimetame atmosfääriks, on orgaanilise elu jaoks vajalikum kui miski muu. Inimene võib elada mõne nädala toiduta, mõne päeva veeta, kuid ilma õhuta ei suuda ta elada mõningaid minuteidki. Õhus peituvad ailes peaaegu kasutamatud hiiglasuured energiatagavarad: selle tagajärjel, et maapinna eri osad neelavad päikese kiirgust ebaühtlaselt, tekivad tuuled, millede energia ületab NSVL-s ligi kuus korda selle maa kogu arvutatud energiahulgad.

1) Muiste peeti õhku teatavaks aineks. Ainult hiinlase Mao-Hoa (VIII sajandil) teostes juhitakse tähelepanu sellele, et õhk on gaaside segu. Eurooplaste seast väljendas suur õpetlane ning kunstnik Leonardo da Vinci (XV sajandi lõpul) esimesena samasuguse mõtte. See leidis kinnitust katselisel teel ja sai üldtunnustatuks alles XVIII sajandi lõpuks.

Tänapäeval me teame, et atmosfäär ehk õhkkond omab küllalt keerulise koostise; tema üksikuid osiseid võib jagada kolme põhirühma: a l a t i s e d, m u u t l i k u d ja j u h u s l i k u d. Esimesse rühma kuuluvad hapnik (ruumala järgi 21 % ümber), lämmastik (78 % ümber) ja nn. väärisgaasid, mida on kokku 1% ümber ja mis avastati alles XIX sajandi lõpul. Nende osiste sisaldis ei olene praktiliselt sellest, kust kohast maakera pinnalt on õhuproov võetud. Teise rühma kuuluvad süsihappegaas, mille sisalduvus kõigub tavaliselt protsendi sajandikkudest osadest kuni ühe kümnendikuni, ja veeaur (1 protsendi murdosadest kuni mitme protsendini). Juhuslikkude osiste sisalduvus oleneb aga täiesti kohalikest tingimustest: metallurgiavabrikute rajoonides sisaldab õhk tihti vääveldioksüüdi, kohtades, kus toimub orgaaniliste jätete lagunemine, leidub õhus ammoniaaki, jne. Nende loendatud gaaside kõrval sisaldab õhk püsivalt suurema või vähema hulga tolmu.

Maapinnal lasuv õhusammas rõhub temale jõuga üle 1 kilogrammi igale maapinna ruutsentimeetrile. Selle suuruse võib kergesti leida, teades, et atmosfäärirõhk tasakaalustub 760 mm kõrguse elavhõbeda- (erikaal 13,55) sambaga. Atmosfääri üldrõhu võib jaotada üksikuile temas leiduvaile gaasidele; sel juhul räägime gaaside o s a r õ h k u d e s t. Nii näi-

teks osutub üldrõhust, mida väljendatakse kujul 760 mm Hg, lämmastikule (sisaldub u. 78%) vastavaks $\frac{78 \cdot 760}{100}$, s. o. 590 mm. Kogu elu maapinnal on arenenud selle atmosfäärirõhu tingimustes; seepärast me seda ei märka, niisama nagu ookeanide süvavee kalad ei märka võrreldamatult suuremaid rõhke, mis seal valitsevad. Atmosfäärirõhu muutus olenevalt kõrgusest (merepinnalt arvatuna) selgub järgnevaist andmeist:

| Kõrgus (km) ..... | 0 | 20 | 50 | 100 |
|---|---|---|---|---|
| Rõhk (mm) ..... | 760 | 41,7 | 0,38 | 0,0067 |

*Katse 1.* Õhu liitrikaalu määramine. Õhu liitrikaalu leidmiseks määratakse õhuga ja õhuta nõu kaaluvahe. Et nõu kaaluda õhuta, selleks eemaldatakse õhk nõust veeauru abil.

Umbes 300-milliliitrisesse ümara põhjaga balloonikesse kallatakse 50—70 ml vett. Balloonikese kaelale tõmmatakse tihedalt kummitoru ja kaalumise hõlbustamiseks kinnitatakse sinna peale selle veel peenest traadist silmus. Käepärast olgu korralik Mohr'i näpits.

Vesi balloonikeses aetakse keema ja lastakse keeda 10 minutit, mis on küllaldane õhu väljatõrjumiseks (kogu vett ei tarvitse aurutada). Selle järel asetatakse näpits, keetmist katkestamata, kummitorule, suletakse see ja eemaldatakse samaaegselt põleti balloonikese alt. Kui katse oli õigesti teostatud ja näpits suleb tihedalt, siis jätkub keemine veel tükk aega (keemine alaneval rõhul) ja mõne minuti järel tõmbuvad kummitoru seinad kokku.

Pärast balloonikese jahutamist ja korralikku kuivaks pühkimist kaalutakse ta täpsetel kaaludel; saadakse balloonikese kaal ühes veeauruga ilma õhuta ($B_0$). Nüüd avatakse näpits, mille järel õhk sisse tungib. Seepeale kaalutakse uuesti. Nii leitakse balloonikese kaal ühes õhuga ($B_1$). Siit saadakse ($B_1$—$B_0$) — selle õhu kaal, mis asetseb balloonikese veevabas ruumis. Seejuures märgitakse toa temperatuur (t), milles toimub kaalumine.

Et leida õhu ruumala $V$ balloonikese veevabas osas, täidetakse balloonike veega kuni näpitsani ja kaalutakse sellisena lihtsatel kaaludel ($B_2$). Diferents ($B_2$—$B_0$) annab õhu ruumala, mis selle järel ümber arvutatakse normaaltingimustele (vt. I, katse 2). Kui on teada õhu kaal ($B_1 - B_0$) ja temale vastav ruumala $V_0$, siis on kerge leida otsitavat õhu liitrikaalu normaaltingimustel.

Kui katselisel teel on õhu liitrikaal normaaltingimustel (1,293 g) välja selgitatud, võime kergesti arvutada selle molekulkaalu, mida omaks õhk, kui ta oleks individuaalne gaas. Et iga gaasi gramm-molekul omab normaaltingimustel 22,4-liitrise ruumala, siis on õhu keskmine molekulkaal $22{,}4 \cdot 1{,}293 = 29$. See arv —29— tuleb meeles pidada, sest tema abil on kerge arvutada iga gaasi tihedust õhu suhtes ja seega ei tarvitse meeles pidada paljusid üksikuid arve.

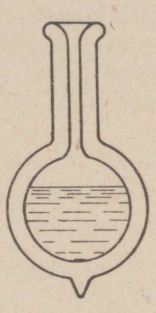
***Näide.*** Arvutame kloori tiheduse õhu suhtes. Kloori molekuli valem on $Cl_2$ ja kloori molekulkaal on $35{,}5 \cdot 2 = 71$. Avogadro seaduse järgi on

antud gaas niisama palju kordi raskem (resp. kergem) õhust, kui palju kordi on tema molekulkaal suurem (resp. vähem) õhu keskmisest molekulkaalust. Järelikult on kloori tihedus õhu suhtes $\frac{71}{29} = 2{,}45$, s. o. kloor on ligikaudu 2,5 korda raskem õhust.

*Harjutusi:* 1) Mitu korda on vesinik kergem õhust?
2) Mitu korda on vääveldioksüüd $SO_2$ raskem õhust?
3) Mitu korda on eetri $(C_2H_5)_2O$ aurud raskemad õhust?

Esitatud arvutuste taolisi juhtumeid võib tihti kohata praktikas, eriti ruumide ventilatsiooni ehitamisel.

Küllalt tugeva rõhu ja jahutamise korral muutub õhk vedelaks. Vedelat õhku võib üsna kaua (mitu tundi) hoida nn. Dewar'i anumais (vt. joon. 12). Need on kahekordsete seintega klaaskolvid, silindrid jne., millede seinte vahelt on õhk välja pumbatud soojuse üleande vähendamiseks. Dewari anumate avaus suletakse vatitükiga, mitte korgiga, et nõu ei puruneks auruva õhu tõttu. Tavalistel tingimustel vabalt auruv vedel õhk omab temperatuuri u. —190° C. Selle koostis ei ole püsiv, sest lämmastik aurub hapnikust kergemini. Seoses lämmastiku eraldumisega muutub vedela õhu kahvatusinakas värvus siniseks (vedela hapniku värvus). Sellise jäägi aurutamise teel saadakse tehniline hapnik, mis säilitatakse 100- kuni 150-atmosfäärise rõhu all terassilindrites (nn. balloonides). Seesugune kokkusurutud hapnik sisaldab lisandina tavaliselt ainult mõne protsendi lämmastikku ja raskeid väärisgaase.



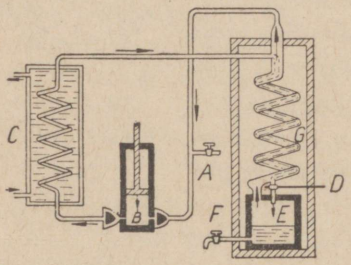
Joon. 12. Dewari anum.

2) Kuni XIX sajandini peeti gaase juba nende loomult säärasteks ja sellepärast ei tulnud tol ajal mõttessegi katsuda neid veeldada. Põhilised katsed selles suunas teostas Faraday XIX sajandi 20-ndail aastail. Tarvitades suurendatud surveid läks tal korda veeldada kloori, ammoniaaki, süsihappegaasi ja rida teisi „gaasilise loomusega" aineid. Kõigile üritustele vaatamata ei läinud korda veeldada paljusid gaase, eeskätt peamisi õhugaase, nagu hapnikku ja lämmastikku. Neid hakati pidama „püsigaasideks", millisteks peeti varemini kõiki gaase. Alles 1877. a. õnnestus kahel teadlasel, Cailletet'l ja Pictet'l, üheaegselt saada vedelas olekus ühte neist „püsigaasidest", nimelt hapnikku. Selle järel veeldati ka kõiki teisi gaase.

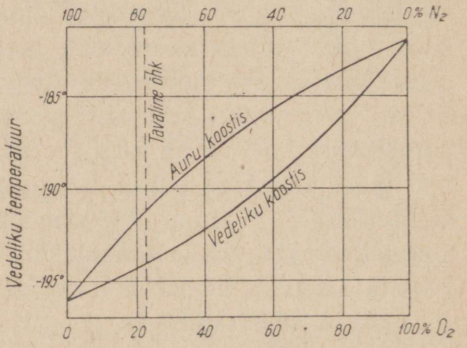
3) Varemate katsete ebaõnn peitus selles, et ei tuntud, milles seisis aine vedela ja gaasilise oleku olemus. Nüüd me teame, et mõlemais olukordades toimub molekulide vastastikune külgetõmbumine ja samuti nende eemaletõukumine. Aine vedelat olekut iseloomustab esimese, gaasilist olekut teise ülekaal (molekulide eemaletõukumine). Praktiliselt ei olene molekulide vastastikune külgetõmbumine temperatuurist. Vastastikune eemaletõukumine oleneb aga üsna tugevasti temperatuurist;

on ju see, tingituna molekulide vastastikusest põrkamisest, kõrgemal temperatuuril tugevam, sest molekulide liikumise kiirus ning seega ka nende kineetiline energia on suurem. Mõistagi võib gaas veelduda ainult siis, kui külgetõmbumine ületab eemaletõukumise või saab sellega vähemalt võrdseks. Viimasele olukorrale vastavat temperatuuri nimetatakse k r i i t i l i s e k s. See on igale ainele iseloomulik suurus ja näiteks klooril võrdub see +144°-ga C. Seepärast on kloori võimalik veeldada harilikul temperatuuril, tarvitades küllaldast survet. Õhu peamiste koostisosade kriitilised temperatuurid on aga väga madalad: hapnikul —119° ja lämmastikul —147°. Seepärast saab õhku vedelasse olekusse viia ainult seejärel, kui ta on jahutatud alla nimetatud temperatuuri. Muide püüdsid Cailletet' ja Pictet' eelkäijad vedelat õhku saada mitmekümne tuhande atmosfäärise rõhu abil, ei hoolitsenud aga küllaldase jahutuse eest.

4) Kriitilise temperatuuri eksperimentaalne määramine toimub järgmiselt. Väga paksuseinalisse klaastorru joodetakse veidi uuritavat vedelikku (vajaduse korral surve all). Vedeliku ja auru vahekohale tekib menisk. Torukese aeglasel soojendamisel on surve temas järjest tõusmas; seepärast ei auru kogu vedelik ja menisk jääb selgelt nähtavaks. Kriitilise temperatuuri liginedes muutub menisk lamedamaks ja kaob lõpuks hoopis. See näitab, et torukeses sisalduv aine on ühesuguses olekus. Temperatuur, mille puhul kaob menisk, osutub uuritava aine kriitiliseks temperatuuriks.




Joon. 13. Linde masina skeem.




Joon. 14. Vedela õhu keemistemperatuur ja koostis.

5) Vedela õhu saamiseks kõige praktilisema masinatüübi töötas välja Linde. See põhineb asjaolul, et valdav enamik gaase surve suurendamisel soojeneb, vähendamisel aga jahtub. Linde masina skeem on esitatud joonisel 13. $CO_2$-st, $H_2O$-st ja tolmust vabastatud õhu esimese portsjoni imeb pump *B* läbi kraani *A* ja surub kuni 200 atmosfäärini kokku (kraan *D* olgu suletud). Kokkusurumisel soojenenud õhk jahutatakse spiraalis *C* külma veega. Seejärel avatakse kraan *D*, mille tagajärjel võimaldub õhul paisuda ruumi *E* arvel, kus surve võrdub ainult 20 atmosfääriga. Seejuures jahtub juba esimene portsjon õhku kuni u. —30°, mille järel pump imeb selle uuesti piki spiraali *G* välimist toru, teel jahutades järgmist portsjonit õhku, mis liigub mööda sama spiraali sisemist toru. Teine portsjon õhku jahtub paisudes juba kuni u. —60° C jne. Lõpuks saavutatakse temperatuur —180°, mille puhul on ruumis *E* valitsev 20-atmosfäärine surve küllaldane õhu veeldamiseks. Õhk hakkab veel-

duma, kogunedes vastuvõtja *E* põhjale, millest võib teda välja lasta kraani *F* kaudu. Skeemil mitte näidatud täiendavate seadmete abil töötab masin pidevalt ja automaatselt.

6) Vedela õhu keemistemperatuuri olenevus tema koostisest on näidatud joonisel 14 (lihtsustatud kujul — väärisgaase arvestamata). Nagu jooniselt näha, osutuvad igale antud temperatuurile vastavad vedeliku ja auru koostised erinevaiks: suhteliselt on vedelikus ülekaalus hapnik, aurus aga lämmastik. Nii näiteks —190° temperatuuril sisaldab vedelik u. 60% hapnikku, aur aga ainult 30%. Sellest ongi tingitud asjaolu, et aurudes muutub vedel õhk üha hapnikurikkamaks, kusjuures tema keemistemperatuur järjest tõuseb.

Vedela õhu erakordselt madalal temperatuuril muutuvad paljude ainete omadused järsult. Nii muutub harilikes tingimustes kollane väävel valgeks, joodi violetne lahus kloroformis kollaseks jne. Vedelikud ja gaasid, nagu elavhõbe, piiritus, vääveldioksüüd, süsihappegaas jt., külmuvad vedela õhuga kokku puutudes silmapilkselt. Vedelas õhus jahtunud pliiplekk annab seejärel, kui tema peale lüüa, selge metalse hääle, kummist esemed muutuvad niivõrd hapraks, et nad vasaraga löömise tagajärjel purunevad, jne.

Vedela õhu temperatuuril aeglustuvad keemilised reaktsioonid üldse väga tugevasti. Aga tänu sellele, et hapniku kontsentratsioon (kontsentratsiooniks nimetatakse aine hulka ruumala ühikus) on selles õhus suur, põlevad põlemisvõimelised ained vedela õhuga segatult hoopis energilisemalt kui harilikes tingimustes. Nii põleb vedela õhuga niisutatud vatt plahvatavalt nagu suitsuta püssirohi, pabeross annab süüdatult õige efektse bengaalitule jne. Sellel põhineb vedela õhu tehniliselt tähtis kasutamine lõhketöödeks mäeasjanduses, kus tarvitatakse vedela õhuga niisutatud mingi põleva aine (näiteks söepuru) padruneid. Seesugused padrunid osutuvad ainult veidi nõrgemaiks dünamiidist, on aga viimasest odavamad ja mitte nii hädaohtlikud tarvitada.

§ 2. **Väärisgaasid.** 1893. a. juhtis inglise füüsik Rayleigh tähelepanu sellele, et õhu lämmastiku erikaal erineb keemilisel teel lämmastikuühendite lagundamisel saadud lämmastiku erikaalust. Vahe oli küll väga väike. Õhust saadud lämmastiku liitrikaal oli 1,257 g, keemilisel teel saadul — 1,251 g. Ikkagi ületas erinevus tunduvalt võimaliku katsevea. Huvitudes sellest asjaolust võttis Rayleigh ühes keemik Ramsay'ga õhu koostise väga täpsele uurimisele. Uurimise tulemusena selgus, et kogu hapniku ja lämmastiku kõrvaldamise järel osutub jäägiks umbes 1% gaasi, mis ei reageeri keemiliselt millegagi. Selle argoniks*) nimetatud gaasi avastamine kujunes seega „kolmanda kümnendkoha võiduks". Tema mole-

*) Kreekakeelsest sõnast ἄργός = mittetegev, inertne.

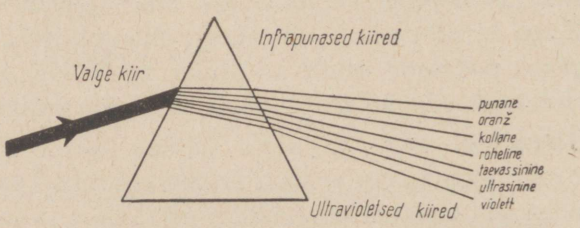
kulkaal osutus võrdseks 39,9-ga. Et argoni molekul on üheaatomiline, siis võrdub ka aatomkaal 39,9-ga.

1) Huvitav, et Cavendish avastas õhus mingi inertse gaasi olemasolu juba 1785. a., s. o. üle saja aasta enne Rayleigh' ja Ramsay töid. Cavendish tekitas õhus elektrisädemeid ja selle järel absorbeeris tekkinud lämmastikhapendid leelistega. Seejuures jäi iga katse puhul väike hulk gaasi üle, mis ei reageerinud millegagi. Tolle aja uurimistehnika tase ei lubanud Cavendish'il näidata, et see gaas esineb uue keemilise elemendina. Tema tööd unustati järgneval ajal täielikult ja neid meenutati alles peale Rayleigh' ja Ramsay avastust.

Rayleigh sai argoni säärase meetodi varal, mis täiesti sarnanes Cavendishi omaga, Ramsay aga pisut teisiti. Vabastanud õhu tolmust, veeaurust ja süsihappegaasist, imendas ta hapniku hõõguva vase abil ja selle järel lämmastiku metalse magneesiumiga. Mõlemaid neid meetodeid tarvitatakse väärisgaaside puhastamiseks ka tänapäeval.

2) Argoni keemilise inertsuse tõttu ei ole võimalik tema aatomkaalu määrata harilikul teel. See raskus ületati siiski kineetilise teooria abil. Vastavalt viimasele oleneb soojushulk, mida läheb tarvis selleks, et soojendada 1 gramm-molekul gaasi 1 kraadi võrra, aatomite hulgast gaasi molekulis. Püsiva ruumala puhul nõuab gramm-molekul üheaatomilist gaasi 3 kalorit (cal), kaheaatomilist — 5 cal. Argoni jaoks leiti katsetel 3 cal, mis näitas, et tema molekulid on üheaatomilised, ja seega otsustus tema aatomkaalu küsimus.

Ajaliselt järgmisena avastatud väärisgaas — h e e l i u m („päikeseline") *) — avastati päikesel enne kui maakeral. See sai võimalikuks Bunsen'i ja Kirchhoff'i poolt möödunud sajandi 50-ndail aastail väljatöötatud s p e k t r a a l a n a l ü ü s i abil.



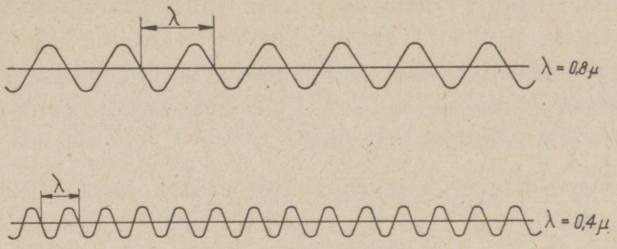

Joon. 15. Päikesekiire lahutumine prisma läbimisel.

Kui peent „valge" päikesevalguse kimpu juhtida klaasprismale, siis lahutub see valgus mitmesugusteks vikerkaarevärvi kiirteks (vt. joon. 15). Iga seesugust kiirt võib iseloomustada teatava l a i n e p i k k u s e g a ($\lambda$)

*) Kreekakeelsest sõnast $\eta\lambda\iota o\varsigma$ = päike.

või võnkesagedusega ($\nu$), s. o. ühes sekundis toimuvate lainete arvuga *).

Joonisel 16 on skemaatiliselt (7000 korda suurendatult) kujutatud nähtava spektri äärmiste kiirte — punase ja violeti lained. Väljaspool nähtavat spektrit asetsevad nähtamatud kiired, ühel pool infrapunased („soojuskiired") ja teisel pool ultravioletsed („keemilised"), mida võib tajuda ja uurida mitmesuguste füüsikaliste meetodite abil.




Joon. 16. Punase ja violetse valguskiire skeemid.

Kui põleti leeki asetada mingit naatriumisoola (näiteks NaCl), siis värvub see intensiivselt kollaseks; lenduvate vaseühendite puhul värvub leek roheliseks, jne. Küllaldasel kuumutamisel saadab iga keemiline element enesest välja temale iseloomuliku lainepikkusega kiiri.

Bunsen ja Kirchhoff konstrueerisid spektroskoobi, mille abil on võimalik mõõta mitmesugustest elementidest lähetatavate valguskiirte lainepikkusi. Sel teel avanes võimalus päikest spektri abil keemiliselt analüüsida. Juba 1868. a. avastati päikese spektris jooni, mis ei vastanud ühelegi tuntud ainele. Need tunnistati uue elemendi — heeliumi omaks. Maakeral saavutas heeliumi esimesena Ramsay gaasidest, mis eralduvad mineraal kleveiidi kuumutamisel.

Mõni aasta pärast argoni ja heeliumi avastamist eraldas Ramsay

---

*) Kreeka tähti $\lambda$ ja $\nu$ hüütakse vastavalt „lambda" ja „nüü". Nende kaudu väljendatavaid suurusi võib teineteisesse üle kanda, sest nad on omavahel seotud lihtsa vahekorraga: $\lambda\nu = C$, kus $C$ on valguse kiirus (300 000 km/sek.). Sellest nähtub, et mida vähem on $\lambda$, seda suurem on $\nu$, ja vastupidi.

Valguslainete pikkuse ja teiste väga väikeste suuruste mõõtmiseks kasutatakse tavaliselt järgmisi ühikuid:

„mikron" ($\mu$) 1 $\mu$ = 0,001 mm = $10^{-4}$ cm
„millimikron" (m$\mu$) 1 m$\mu$ = 0,001 $\mu$ = $10^{-7}$ cm
„ångström" (Å) 1 Å = 0,1 m$\mu$ = $10^{-8}$ cm

õhust veel kolm väärisgaasi; need on: neon*), krüpton**) ja ksenon***). Kuivõrd raske oli neid avastada, nähtub sellest, et 100 l õhku sisaldab 932 ml argoni kõrval ainult 1,8 ml neonit, 0,5 ml heeliumi, 0,1 ml krüptonit ja 0,009 ml ksenonit. Viimane väärisgaas — raadon, tihti nimetatud ka emanatsiooniks (Em) ja niitoniks (Nt) — avastati alles käesoleval sajandil mõningate mineraalide uurimisel. Tema hulka atmosfääris hinnatakse ruumala järgi arvuga $6.10^{-18}$%.

Väärisgaasid ei anna ühendeid eneste vahel ega mingite teiste ainetega, erinedes selle poolest teravalt kõigist teistest elementidest. Perioodilises süsteemis moodustavad nad erilise nullrühma. Väärisgaaside keemilise aktiivsuse puudumise tõttu põhineb nende eraldamine nende füüsikaliste omaduste erinevusel.

Mingi aine iseloomustamisel on sellest vaatekohast ülitähtis selgitada tingimusi, milledel toimub aine agregaatoleku (gaasilise, vedela või tahke oleku) muutumine. Iga aine tahkele olekule on iseloomulik tema koostisosade mõningal määral korrapärane asetsus, kuna gaasilises ja vedelas olekus asetsevad osakesed enam-vähem korratult. Kui tahket ainet järk-järgult soojendada, kasvab järjest tema osakeste võnkeenergia; järelikult kasvab ka nendevaheline eemaletõukumine. Teataval temperatuuril (sulamistemperatuur), milles osakeste vastastikune külgetõmme ei suuda nende osakeste asetsemises enam kindlat korda alal hoida, sulab aine. Vedelas olekus on aine molekulide omavaheline külgetõmme siiski veel küllaldane nende kooshoidmiseks. Tahke ja vedela aine pinnalt eemalduvad mõningad molekulid ja auruvad. Edasisel soojendamisel suureneb selliste molekulide arv; suureneb antud aine auru rõhk. Lõpuks saabub igale ainele iseloomulik temperatuur (keemistemperatuur), milles kasvab tema auru rõhk võrdseks välisrõhuga; aur tekib sel puhul pinnalt kui ka kogu massist, s. o. vedelik keeb. Keemistemperatuur (ehk -täpp) oleneb suurel määral vedelikul lasuvast välisrõhust. Vastupidi, sulamistemperatuur (ehk -täpp) muutub väga vähe ka suuresti erinevate rõhkude puhul.

Tegelikult on tähtsaim teada normaalrõhule (760 mm Hg) vastavaid aine agregaatoleku muutuste temperatuurikonstante. Tavaliselt antaksegi need käsitletava aine (atmosfäärirõhuliste) sulamis- ja keemis-

---

*) Kreeka *νέος* = uus.

**) Kreeka *κρυπτός* = varjatud.

***) Kreeka *ξένος* = võõras.

temperatuuride ehk -täppide nimetuse all. Nende väärtused väärisgaasidele on esitatud järgnevas võrdlustabelis *):

| Element | He | Ne | Ar | Kr | X | Rn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aatomnumber . . . . . | 2 | 10 | 18 | 36 | 54 | 86 |
| Aatomkaal . . . . . | 4,003 | 20,183 | 39,944 | 83,7 | 131,3 | 222 |
| Sulamistemperatuur . . . | — 272,1° | — 248,8° | — 187,9° | — 156,6° | — 111,5° | — 71° |
| Keemistemperatuur . . . | — 269,0° | — 246,3° | — 185,9° | — 152,3° | — 108° | — 65° |

Kõik väärisgaasid on värvusetud ja nende molekulid koosnevad ühest aatomist. Alates heeliumist kuni raadonini kasvab nende lahustuvus vees kiiresti. Nii lahustub 100 ruumalas vees 0° temperatuuril ainult 1 ruumala heeliumi, 5,8 ruumala argonit, raadonit aga koguni 51 ruumala. Orgaanilistes lahustites (piiritus, bensiin jne.) ei lahustu heelium peaaegu sugugi, kuna raadon lahustub neis veel märksa paremini kui vees. Väärisgaasidele on iseloomulik nende võrdlemisi suur elektrijuhtivus.

3) Esitatud tabelis on kõrvutatud väärisgaaside kriitilised temperatuurid ja rõhud (nn. „kriitilised rõhud"), mis on vajalikud kui ka küllaldased nende veeldamiseks neil temperatuuridel:

| Element | He | Ne | Ar | Kr | X | Rn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kriitiline temperatuur . . | — 267,9° | — 228,7° | — 120° | — 62,5° | + 16,6° | + 104,5° |
| Kriitiline rõhk (atmosfäärides) . . . . . | 2,26 | 26,9 | 50 | 54,3 | 58,2 | 62,4 |

4) Heeliumi õnnestus gaasidest viimasena muuta vedelaks ja tahkeks. Eriline raskus oli tingitud sellest, et heelium (nagu vesinikki) tavalisel temperatuuril paisudes ei jahtu, vaid soojeneb. Ainult u. —250° t°-st madalamal hakkab ta „normaalselt" käituma. Sellest järgneb, et heeliumi veeldamine tavalisel kombel (Linde masina põhimõttel) võib alata alles pärast tema tugevat ettevalmistavat jahutamist. Peale selle asub heeliumi kriitilinegi temperatuur äärmiselt madalal. Seepärast muutusid tööd tema käsitlemisel edukaks alles selle järel, kui oli omandatud küllaldaselt oskust opereerida vedela vesinikuga, mida aurata lastes alles võimalduski heeliumi

*) Neid kui ka edaspidi antavaid (välja arvatud eriti märgitud) konstante ei tarvitse pähe õppida, sest neid võib kergesti leida igast keemiateatmikust või -õpikust. Tuleb ainult tähele panna suuruste muutumise käiku rühmas ja nende ligikaudset suurusastet. Hea keemik ei ole mitte see, kes teab peast paljude ainete konstante, vaid see, kes mõistab keemiat ja oskab teda valitseda.

jahutada vajaliku temperatuurini. Vedelat heeliumi saada õnnestus esimesena Kamerlingh Onnes'el 1908. a., tahket aga alles 1926. a. Keesom'il.

5) Heeliumi sulamis- ja keemistemperatuur asetsevad õige lähedal absoluutsele nullile, s. o. temperatuurile, millel molekulaarne liikumine täielikult soigub ja mis asetseb —273° (täpsemalt —273,167°) Celsiuse tavalise skaala järgi. Absoluutse nulli juures valitsev rahu ei ole siiski absoluutne. „Absoluutne rahu on mõeldav ainult seal, kus pole mateeriat" (Engels), aga mateeria ei või muidugi kuhugi kaduda ka absoluutse nulli puhul. Tõepoolest, kuigi molekulid on neis tingimustes liikumatud, püsib liikumine molekuli osade — aatomite sisemuses ometigi täielikult. Nõnda „omab iga rahu, iga tasakaal ainult suhtelise tähenduse, omab mõtte ainult ühe või teise liikumisvormi suhtes" (Engels).

Mitmesuguseis teaduslikes ja tehnilistes uurimustes kasutatakse tihti nn. absoluutsete temperatuuride skaalat, mille alguspunktiks on absoluutne null. Absoluutne skaala on väga sobiv, sest ta ei sisalda negatiivseid temperatuure. Tema kraad on võrdne Celsiuse tavalise skaala kraadiga. Celsiuse null on niisiis võrdne absoluutse skaala 273°-ga jne. Tegelikult saavutatud madalaim temperatuur on absoluutsest nullist ainult 0,005° kõrgem (Haas ja Vierzma, 1935. a.).

Vaatamata väärisgaaside võrdlemisi hiljutisele avastamisele on nad juba kõik leidnud praktilist kasutamist. Raadonit kasutatakse vähktõve ravimiseks, krüptonit ja ksenonit röntgenoloogias. Et kaks viimast tugevasti pidurdavad röntgenikiiri ja on organismile täiesti kahjutud, tarvitatakse neid üha enam läbivalgustatavatesse organitesse (kopsudesse, makku jne.) puhumiseks. Neonit ja argonit kasutatakse peamiselt elektrotehnilises tööstuses. Kui nende gaasidega täidetud klaastorudest elektrivoolu läbi lasta, hakkavad need torud küllalt kirkalt helendama — punaselt neoni puhul või siniselt argoni puhul. Esitatud nähtust kasutatakse laialt reklaami otstarbeks. Seda tüüpi tugevad neon-elektrilambid on eriti sobivad tuletornidele ja teistele signaaliseadmetele, sest et udu nende punast valgust võrdlemisi vähe pidurdab. Argonit (tihti segus lämmastikuga) tarvitatakse ka tavaliste elektrilampide täitmeks. Krüpton ja ksenon, juhtides tunduvalt vähem soojust, sobivad selleks otstarbeks veel paremini. On kindlaks tehtud, et nendega täidetud elektrilambid annavad sama energiakuluga hoopis rohkem valgust, võrreldamatult paremini kannatavad ülekoormatust ja on palju pikema eaga kui harilikud. Kui arvestada, et Nõukogude Liidus toodetakse aastas 100 miljonit elektrilampi, siis selgub, kui suurt tähtsust omab raskete väärisgaaside kiireim vallutamine.

Kõige kergemat väärisgaasi — heeliumi — kasutatakse eduga värviliste sulametallide läbipuhumiseks enne nende valamisele asumist. Sel teel ei teki valatistes tühikuid ega ebaühtlusi, sest et metallides väga vähe lahustuv heelium tõrjub välja teised gaasid, mis võimaldavad mainitud puudusi. Heeliumi atmosfäär on peaaegu asendamatu kergesti plahvatavate

ainete kuivatamisel ja hoidmisel, sest selle gaasi suure soojusejuhtivuse tõttu toimub nende ainete ühtlane soojenemine ja seega kõrvaldub plahvatuse hädaoht. Tuukritele hingamiseks hapniku ja (lämmastiku asemel) heeliumi segu andmine võimaldab neil märksa kauemini vee all olla ja vähendab tublisti rõhumuutusest tingitud valutunnet. Täiesti erakordset osa etendab heelium madalate temperatuuride saavutamisel, sest vedel heelium osutub üldse kõige külmemaks vedelikuks. Peale selle avaneb toiduainete-tööstuses heeliumile ja teistele väärisgaasidele väga huvitav kasutamisviis: nagu näitab kogemus, säilivad toiduained heeliumi atmosfääris peaaegu piiramatu aja värsketena.

Valdav hulk heeliumi (tavaliselt kuni 15%-lise vesinikulisandiga) kulub tänapäeval õhulaevade täitmeks. Kuigi heeliumiga täidetud õhulaeva kandejõud moodustab ainult 92% sellest, mis saavutatakse vesinikuga täidetud õhulaeva puhul, kaetakse see puudus ometi kuhjaga tuleohu kõrvaldamise läbi.

Tänapäeval kulub tsepelini tüüpi õhulaeva täitmiseks u. 200 tuhat $m^3$ heeliumi. Mõistagi pole mõeldav, et selliseid hulki suudetaks toota õhust. See osutus võimalikuks alles siis, kui avastati heeliumi sisaldavate looduslike gaaside vägevad allikad USA-s. Rikkaim neist (Amarillo, Texases) andis 1935. a. u. 300 000 $m^3$ heeliumi. NSVL-s on heeliumi avastatud Kesk-Volga looduslikes gaasides ja nende tehniline produtseerimine on arenemas. Teistes maades ei ole seni heeliumi tööstuslikke allikaid leitud.

§ 3. **Hapnik.** Hapnik *) on looduses kõige levinum element. Teda leidub õhus kaalu järgi 23%, vee koostises u. 89%, inimese organismis u. 65%, tavalises liivas u. 53%, savis 56% jne. Kui arvestada hapniku koguhulka atmosfääris (õhus), hüdrosfääris (vees) ja meie uurimistele kättesaadavas litosfääris (maakera koores), siis selgub, et hapnik moodustab nende üldkaalust umbkaudu 50%. Ainult atmosfääris esineb hapnik vabas olekus, kusjuures tema hulka hinnatakse $10^{15}$ t. Selle arvu hiiglaslikkusele vaatamata moodustab see hulk ainult 0,0001 osa maakoores sisalduvast hapniku üldhulgast.

Et maakoores toimuvate keemiliste protsesside puhul hinnatakse ühe või teise elemendi tähtsust a a t o m i t e suhtelise a r v u g a, siis osutub õigemaks üksikute elementide leviku võrdlemine mitte kaaluprotsentides, vaid a a t o m i p r o t s e n t i d e s. Viimaseid võib leida (I, § 6) sel teel, et jagatakse kaalulised andmed vastavate aatomkaaludega ja väljendatakse iga saadud aatomfaktor protsentides nende kogusummast, mille

*) Valemites tarvitatakse hapniku keemilise sümbolina O-d. Näiteks tuleb tema molekuli märki $O_2$ lugeda „O kaks".

väljendajaks võetakse arv 100. Hapniku jaoks annab selline ümberarvutus arvu 54,9. Nõnda on maakoore koostises üle poole hapniku aatomeid.

1) Hapniku avastajaks peetakse tavaliselt Priestley'd, kes sai seda puhtalt 1774. a., kuumutades elavhõbehapendit. Küll juba mõningad aastad enne seda sai Scheele hapniku mitmel teel, aga tema tööd avaldati alles 1777. a.

*Katse 2.* Õhu hapnikusisalduse määramine. Õhu hapnikusisaldust ruumala järgi võib ligikaudu määrata hapniku väljapõletamise teel teatavas õhu-ruumalas. Nõu sees vees ujuvale suurele korgile asetatakse plekitükil väike hulk punast fosforit. See süüdatakse hõõguva traadiga või põleva pirruga ja asetatakse talle kohe lai, jaotistega klaassilinder katteks peale. Fosfor põleb vastavalt reaktsioonile: $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$, kusjuures tekkiv fosforpentoksüüd lahustub vees. Pärast reaktsiooni lõppemist ja seadeldise jahtumist mõõdetakse silindris olnud õhu vähenemine, mis vastabki hapnikusisaldusele ruumala järgi.

Põhiliseks vaba hapniku saamise tehniliseks meetodiks osutub, nagu juba eespool nimetatud, vedela õhu järguline destillatsioon. Kui tarvis läheb eriliselt puhast gaasi, siis elektrolüüsitakse ehk lagundatakse vett elektrivoolu abil.

Laboratoorselt saadakse hapnikku sel teel, et lagundatakse hapnikurikkaid, kuid võrdlemisi ebapüsivaid ühendeid. Selleks kasutatakse tavaliselt kaaliumkloraati (Berthollet' soola), mis kuumutamisel laguneb kaaliumkloriidiks ja hapnikuks:

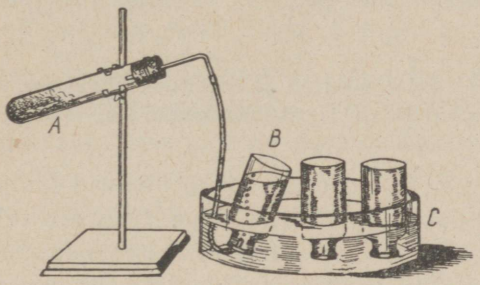
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Huvitaval kombel toimub see reaktsioon kiiremini ja madalamal temperatuuril (ainult 300°), kui $KClO_3$-le enne katset lisada veidi mangandioksüüdi ($MnO_2$); selle kogus jääb protsessi lõpuni muutumatuks.

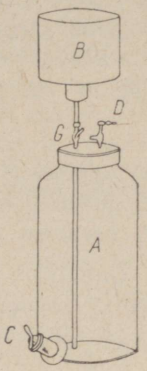
Mangandioksüüdi taoliselt toimivaid aineid, mis muudavad reaktsioonide kiirust, kuid ise seejuures ei muutu, nimetatakse katalüsaatoriteks ehk katalüstideks. Ainete katalüütiline aktiivsus on spetsiifiline, s. o. mingi aine, mis on teatavale reaktsioonile heaks katalüsaatoriks, osutub sageli täiesti mõjutuks teisele reaktsioonile. Siiski leidub reaktsiooni jaoks, mida mingi teatav aine katalüüsib, tavaliselt veel terve rida teisi katalüsaatoreid. Näiteks võib $KClO_3$ lagundamisel $MnO_2$ asemel tarvitada raudoksüüdi ($Fe_2O_3$), kroomoksüüdi ($Cr_2O_3$) jt.

*Katse 3.* Hapniku saamine. Kõige lihtsama seadme skeem on esitatud joonisel 17. Katseklaasi *A* puistatakse hästi peenestatud $KClO_3$ segu vähese hulga pulbrilise $MnO_2$-ga. Kui põletiga nõrgalt kuumutada, algab hapniku eraldumine. Kui tahetakse saada tasast ning ühtlast gaasi voolu, siis lisatakse $KClO_3$-le $MnO_2$ asemel peenestatud keedusoola (NaCl). Sel juhul aga peab kuumutus tugevam olema. Täpsetel töödel võetagu arvesse seda, et $KClO_3$ lagundamisel saadav hapnik sisaldab alati kloori jälgi.

Et purki *B* hapnikuga täita, täidetakse ta enne veega, suletakse siis korgiga ja pannakse, kael ees, vanni *C* sisse vette, kus kork vees uuesti eemaldatakse. Nii on purk *B* enne katset veega täiesti täidetud. Peale hapnikuga täitmist suletakse purk jällegi vees korgiga. Rida sääraseid purke läheb tarvis selleks, et mitmete ainete hapnikus põletamisega allpool kirjeldatud katseid teha.




Joon. 17. Hapniku saamine.




Joon. 18. Gasomeeter.

***Katse 4.*** Aine jäävuse seaduse proovimine. Kvantitatiivselt võetuna võib eelmise katse teostamine olla aine jäävuse seaduse jämedajooneliseks kontrolliks. Sel juhul ühendatakse joon. 17 katseklaas *A* aspiraatori ja vastuvõtjaga ehk võtlaga (vt. joon. 6).

Enne katset kaalutakse täpsetel kaaludel katseklaas ühes temas asetseva vähese $MnO_2$-ga (kaal $B_0$). Selle järel riputatakse katseklaasi 0,5—1,0 g kaaliumkloraati ja kaalutakse ta uuesti täpsetel kaaludel ($B_1$). Vastuvõtja (võttel) kaalutakse lihtsatel kaaludel.

Katseklaasi kergelt raputades segatakse $KClO_3$ ja $MnO_2$, mille järel ühendatakse kogu seadeldis, avatakse näpits aspiraatori äravoolutorul ja hakatakse katseklaasi kuumutama, algul nõrgalt, hiljem aga küllalt tugevasti, kuni kogu $KClO_3$ täieliku lagunemiseni. Kui katseklaasi on hästi jahtuda lastud, viiakse veepinnad vastuvõtjas ja aspiraatoris ühele kõrgusele, suletakse näpits aspiraatori äravoolutorul ja võetakse seadeldis koost lahti. Peale katset kaalutakse katseklaas täpsetel kaaludel (kaal $B_2$), vastuvõtja — lihtsatel kaaludel.

Eraldunud hapniku kaal leitakse katsel 2 I lõigus näidatud arvutusele täiesti analoogilisel teel. Vahe $B_1$—$B_0$ annab $KClO_3$ kaalu, vahe $B_2$—$B_0$ annab KCl hulga.

Aine jäävuse seaduse järgi on meil tulemus järgmine: $KClO_3$ kaal võrdub KCl kaaluga $+O_2$ kaaluga või: $KClO_3$ kaal — KCl kaal $-O_2$ kaal $= 0$. Katse tulemuseks on viimases võrrandis mitte null, vaid mingi väga väike arv, mis iseloomustab töö täpsust.

2) Peale kaaliumkloraadi võib laboratooriumis hapnikku saada veel rea teiste meetodite järgi; nende seast on sobivamad:

1) HgO või $KMnO_4$ nõrk kuumutamine.

2) Kloorlubja kange lahuse soojendamine ligikaudu kuni 80°-ni koobaldisoolade manulusel.

3) Koobaldisoolade manulusel vee toime Na peroksüüdisse.

4) Lahja lämmastikhappe toime võrdsete $BaO_2$ ja $PbO_2$ kaaluosade segusse.

5) Alalisvoolu toime $H_2SO_4$ või NaOH sisaldavasse veesse (samaaegselt eraldub ka vesinik).

3) Hapnikku kui ka teisi vees raskesti lahustuvaid ja veega keemiliselt mitte reageerivaid gaase hoitakse tavaliselt gasomeetrites (vt. joon. 18). See aparaat töötab järgmiselt. Algul avatakse kraanid *G* ning *D* ja lehtri *B* kaudu täidetakse nõu *A* lõpuni veega. Selle järel suletakse kraanid *G* ja *D*; kork *C* keeratakse lahti ja läbi sel teel tekkinud ava viiakse *A*-sse toruke, mille läbi juhitakse gaas. Sedamööda, kuidas täitub nõu *A*, eemaldub vesi avause *C* kaudu. Peale seda, kui nõu *A* on soovitaval määral või täielikult gaasiga täitunud, kruvitakse kork *C* kinni, valatakse lehtrisse *B* vett ja avatakse kraan *G*. Sel kombel on gasomeeter töötamiseks valmis; tarvitseb ainult avada kraan *D*, et avausest *D* väljuks gaasijuga, mida võib sama kraaniga reguleerida.

Gaasiline hapnik on värvusetu, kuna vedel ja tahke omavad kahvatusinise värvuse. Tahkes olekus tõmbub ta magnetile külge. Hapniku sulamistemperatuur on —219°, keemistemperatuur —183°. 100 ruumalas vees lahustub 0° temperatuuril u. 5 ruumala hapnikku, 20° temperatuuril u. 3. Tema lahustuvus vees omab hiiglatähtsuse elusa looduse suhtes, sest nii vees kui ka maismaal elavad loomad omandavad hingamiseks tarvilikku hapnikku ainult lahustunud olekus (maismaa loomadel satub ta verre alles peale lahustumist kopsuseintel leiduvas vedelikus).

Orgaanilisele maailmale elamiseks energiat andev hingamisprotsess on keemiliselt süsiniku ja hapniku ühinemine. Seda protsessi võib summaarselt kujutada lihtsa reaktsiooniga: $C + O_2 = CO_2$. Nii loomadel kui ka taimedel toimub see keemilises mõttes ühetaoliselt. Taimedel toimub aga samaaegselt ka vastupidine protsess: neelates õhust süsihappegaasi, lagundavad nad selle päikesekiirte toimel võrrandi $CO_2 = C + O_2$ kohaselt, kusjuures hapnik atmosfääri tagasi pöördub, kuna süsinik läheb taime organismi ehituseks. Nõnda osutub see toiming taime toitumise protsessiks. Üldiselt on see hapnikuhulk, mida taimed toitumise puhul eraldavad, kakskümmend korda suurem nende poolt hingamiseks tarvitatavast hulgast.

Keemilises mõttes on elusate organismide hingamisele analoogilised mitmesugused hapendumisprotsessid, mis toimuvad kõikjal looduses. Hapendumisena sõna kitsamas mõttes mõistetakse aine ühinemist hapnikuga. Et hapnik on üks kõige aktiivsemaid elemente, siis ta reageerib enam või vähem energiliselt peaaegu kõigi teiste elementidega. Kui hapendumine (oksüdeerumine) toimub tormiliselt, suure hulga soojuse ja valguse eraldumise saatel, siis nimetatakse seda tavaliselt põlemiseks. Teistel juhtudel, kui hapendumine toimub aeglaselt, olenevalt hapenduva aine iseloo-

must, nimetatakse seda nähtust roostetumiseks (metallidel), kõdunemiseks (orgaanilistel jäätmetel) või kõige sagedamini lihtsalt hapendumiseks. Mitmesuguste orgaaniliste jäätmete hävitamises seisab hapniku hiiglasuur sanitaarne tähtsus. Kui ei toimuks mädanemist, täituks maailm hukkuvate organismide jäänustega ja elu osutuks võimatuks — ta lämmataks iseenda.

Kõik õhu hapnikuga toimuvad protsessid kulgevad puhtas hapnikus hoopis kiiremini. Näiteks kui õhus hõõguv pird asetada puhtasse hapnikku, puhkeb ta seal eredalt põlema. Et peale hapniku sama efekti annab kõigist värvusetuist gaasidest ainult praktikas peaaegu mitte esinev lämmastik-alahapend, kasutatakse katset hõõguva pirruga tõendina selle kohta, kas uuritav gaas osutub hapnikuks või mitte.

Veel energilisemalt kui gaasilises hapnikus kulgeb põlemine teatavail tingimustel niisuguseis aineis, mis sisaldavad palju ja kergesti vabanevat hapnikku. Nii põleb hõõguv pird sulas $KClO_3$-s tunduvalt eredamalt kui puhtas gaasilises hapnikus.

*Katse 5.* Magneesiumi põlemine hapnikus. Raudtangide vahel hoitav magneesiumilindi tükike süüdatakse õhus põlema ja asetatakse siis hapnikuga täidetud purki; põlemine toimub seal tunduvalt jõulisemalt (ärgu vaadatagu kaua põlevale magneesiumile, sest see on silmadele kahjulik). Peale magneesiumi täielikku põlemist valatagu purki pisut vett, loksutatagu hästi ja lisatagu lakmuselahust. Vedelik purgis muutub siniseks, mis näitab, et ta sisaldab leelist.

*Katse 6.* Väävli põlemine hapnikus. Raudlusikasse võetud herneterasuurune tükike väävlit süüdatakse õhus (põleti leegi abil) põlema ja asetatakse seepeale hapnikupurki; õhus aeglaselt põlev väävel põleb hapnikus heleda sinise leegiga. Peale katset lisatagu purki samuti vett ja lakmust; tekkiv punane värvus näitab happe olemasolu.

*Katse 7.* Fosfori põlemine hapnikus. Katse sooritatakse punase fosforiga analoogiliselt eelmisele.

*Katse 8.* Raua põlemine hapnikus. Peenike terastraadike keeratakse spiraaliks, mille otsa pistetakse tükike puidusütt. Kui söe serv on põletil hõõgele kuumutatud ja kogu spiraal asetatakse seejärel hapnikupurki (mille põhjal on vett), siis põleb raud sädemeid pildudes.

*Katse 9.* Söe põlemine sulas salpeetris. 1/3 osa katseklaasi täidetakse kaaliumnitraadiga ehk kaalisalpeetriga ($KNO_3$), mis selles siis sulatatakse, põletil kuumutades. Kui sulast massist hakkab eralduma gaasimulle (kaalisalpeetri lagunemise algus), aetakse tükike sütt põletil hõõguma ja heidetakse katseklaasi. Järgnev põlemisreaktsioon toimub siis niivõrd tormiliselt, et söetükike tihtipeale välja viskub. Seepärast hoitagu siin kui ka üldse kõigil katsetel katseklaase nii, et iga töö puhul võimalik reageeriva massi väljapurskumine ei kahjustaks katsetajat ennast ega tema kaaslasi.

*Katse 10.* Väävli põlemine sulas salpeetris. Katse teostatakse analoogiliselt eelmisele, ainult selle vahega, et väävlit ei ole ettevalmistavalt vaja

põlema süüdata. Põlemine toimub niivõrd energiliselt, et tihti katseklaasi seinad pehmenevad ja katseklaas kaotab oma vormi.

Kõige tähtsamaks hapniku kasutamise alaks on kõrgete temperatuuride saavutamine plaatina, kvartsi jt. sulatamiseks. Soovitud temperatuure saavutatakse mitmesuguste põlevgaaside (vesiniku, atsetüleeni, valgustusgaasi jt.) põletamisel segus mitte õhuga, vaid puhta hapnikuga. Eriti levinud on hapniku kasutamine segus atsetüleeniga (leegi temperatuur u. 3500°) metallide keevitamiseks ja lõikamiseks. Arstimisel praktiseeritakse puhta hapniku sissehingamist vinguga ja valgustusgaasiga mürgistuste puhul ja peale narkoosi kui ka mõningate kopsuhaiguste ravimisel. Lisaks kõigele sellele on viimasel ajal avanenud uusi võimalusi hapniku (täpsemalt — sellega rikastatud õhu) tehniliseks kasutamiseks metallurgia- ja keemiatööstuse tähtsamate protsesside intensiivsuse tõstmisel.

Hapniku suur keemiline aktiivsus tingib seda, et mitmesuguste hapendumisprotsesside tagajärjel (seoses peamiselt hingamise ja kõdunemisega) astub alatasa suurel hulgal hapnikku vabast olekust seotusse. Sellele vaatamata jääb vaba hapniku hulk tegelikult püsivaks, sest et tema vajak (puudujääk) atmosfääris kompenseerub taimede elutegevuse läbi. Nõnda määratakse tänapäeval hapniku ringkäik looduses kahe põhilise reaktsiooniga: $C + O_2 = CO_2$ (hingamine jne.) ja $CO_2 = C + O_2$ (taimede toitumine) ning see on olulises hulgas seotud ainult ühe elemendiga — süsinikuga. Hoopis mitmekülgsem oli hapniku osa maakoore kujunemisel, millal ta oma kvantitatiivse ülekaalu ja keemilise aktiivsuse tõttu osutus elemendiks, millesse suhtumisest olenes ülejäänud elementide elukäik.

§ 4. **Osoon.** Me teame, et tavalise hapniku molekul on kaheaatomiline. Tekib küsimus, kas muutuksid hapniku omadused, kui muuta aatomite arvu tema molekulis. Nagu võis oodata, andis katsetamine sellele jaatava vastuse. 1840. a. sai Schönbein gaasilise aine, mis koosnes kolmeaatomilistest molekulidest ($O_3$) ja erines omadustelt tugevasti tavalisest hapnikust. Saadud gaasi nimetas ta tema lõhna järgi osooniks*). Nii osutus osoon lihtsaks aineks — ta oleks nagu lihtsalt tavaline hapnik, kuid on ometi hoopis midagi muud. Kui mingi element esineb mitmes erinevas vormis, siis nimetatakse viimaseid antud elemendi allotroopseteks teisenditeks. Järelikult osutub osoon hapniku allotroopseks teisendiks.

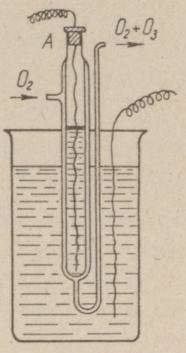
Gaasiline osoon on sinaka värvusega. Surve suurendamisel muutub ta siniseks, vedelas olekus sinakasvioletseks, tahkes olekus peaaegu

*) Kreeka keeles $\delta\zeta\omega\nu$ = lõhnav, haisev.

mustaks. Osooni sulamistäpp on —251°, keemistäpp aga —112°. Kõigis agregaatolekuis on osoon võimeline löögi tagajärjel plahvatama. Ta lahustub vees märksa paremini kui hapnik: tavalistel tingimustel lahustavad 100 ruumala vett u. 45 ruumala osooni.

Looduses tekib osoon peamiselt äikese ajal välgulöömisel ja mõningate orgaaniliste ainete hapendumisel. Seetõttu esineb teda väikesel määral tavaliselt okaspuumetsade õhus, kus oksüdeerub puiduvaik, kui ka mererannal, kus hapenduvad randa uhetud vetikad jne. Vähene õhu osoonisisaldus mõjub hästi inimese tervisele, eriti hingamisteede haiguste puhul.

Osooni saadakse tavaliselt gaasilisest hapnikust nn. vaikse purgimise (sädemeta elektritühjendumise) teel. Laboratooriumis selleks kasutatav seade — osonaator — on kujutatud joonisel 19. Vaikne purgimine toimub nõu *A* kahe seina vahel, millise ruumi läbib hapnikuvool. Nõu *A* sisemises silindris ja keeduklaasis asetseb mingi soola tugev lahus, kuhu on lastud traadid, mis on ühenduses kõrgepinge induktsioonpooli (Ruhmkorff'i induktori) poolustega. Seadmest väljuv hapnik sisaldab kuni 15% osooni. Viimase tekkimisega käib kaasas ruumala vähenemine, sest reaktsiooni $3O_2 = 2O_3$ järgi tekib 3-st ruumalast hapnikust 2 ruumala osooni.



Joon. 19. Laboratoorne osonaator.

1) Vähemal või suuremal määral leidub osooni hapnikus, mis tekib siis, kui elektrivool lagundab (elektroodid on Pt-st või Au-st) lahjendatud väävel- või fluorvesinikhapet, hapnikus, mis eraldub fluori toimel veesse, ja hapnikus, mis tekib mitmesuguste ülihapendite lagunemisel. Vähehaaval tekib osooni ka fosfori aeglasel hapendumisel, kontsentreeritud $H_2SO_4$ toimel $BaO_2$-sse ja töötava elavhõbedakvartslambi ümber õhus. Küllalt suurel hulgal leidub osooni atmosfääri kõrgemais kihtides (üle 25 km), kus ta tekib lühilaineliste ultravioletsete kiirte, s. o. päikese-energia toimel.

2) Tugevasti osoneeritud õhu pikemaaegne sissehingamine põhjustab südamepööritust, peavalu, nina-verejooksu, silmade põletikku ja hingamise raskenemist. Väga tunduval hulgal sissehingamise korral võib osoon mõjuda surmavalt, sest ta paralüüsib hingamise.

Osoon muundub iseenesest võrdlemisi kergesti hapnikuks, kusjuures v a b a n e b rohkesti energiat. Järelikult ka vastupidi, osooni tekkimisel hapnikust s e o t a k s e niisama palju energiat. See järeldus tuletub otseselt juba Lavoisier' püstitatud üldprintsiibist, mille järgi i g a ü h e n d i t e k k i m i s e l n e e l d u b (v a b a n e b) t ä p s e l t n i i s a m a p a l j u e n e r g i a t, k u i p a l j u v a b a n e b (n e e l d u b) s a m a ü h e n d i l a g u n e m i s e l l ä h t e a i n e i k s. Lavoisier' printsiip ise osutub ainult erijuhuks sügavamast loodusseadusest, mis selgesti formu-

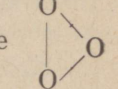
leeriti möödunud sajandi keskel, s. o. energia jäävuse ja muundumise seadusest, mis ütleb: energia ei teki ei millestki ega kao jäljetult, vaid tema üksikud vormid võivad ühest teise siirduda teatavais kindlais ekvivalentseis vahekordades.

Olenevalt protsessi iseloomust ja tingimustest võib energia vabaneda või neelduda mitmesugusel kujul — soojusena, elektrina, valgusena jne., kuid keemias kohtame kõige sagedamini esimesena mainitut. Mitmesuguste energiavormide vastastikuse ekvivalentsuse tõttu võib ka kõiki teisi väljendada soojusühikuis (kalorites)*). Reaktsioone, millede puhul vabaneb soojus, nimetatakse eksotermilisteks ehk soojaväljavaiks, soojuse neeldumisega kulgevaid — endotermilisteks ehk soojaneelavaiks. Vabaneva või neelduva energiahulga võib viia reaktsioonivõrrandisse, kusjuures see hulk arvestatakse alati sellele ainete gramm-molekulide (või g-aatomite) arvule, mis leidub võrrandis. Osooni tekkimise ja lagunemise reaktsioon avaldub järgmiselt:

$$2O_3 \underset{\text{endotermiline reaktsioon}}{\overset{\text{eksotermiline reaktsioon}}{\rightleftharpoons}} 3O_2 + 69\ \text{kcal}$$

Võrrand näitab, et kahe gramm-molekuli osooni (96 g) lagunemisel (tekkimisel) vabaneb (neeldub) 69 suurt kalorit.

Ühendeid, millede tekkimisel vabaneb energiat, nimetatakse eksotermilisteks, energia neeldumisega tekkivaid — endotermilisteks. Osooni taoliselt omavad endotermilised ühendid lagunemistendentsi ja seda suuremat, mida endotermilisemad nad on. Nad kõik on järelikult enam või vähem ebapüsivad. Harilikult on neid ometi võimalik küllalt kaua säilitada, sest tavalistes tingimustes toimub lagunemine enamasti äärmiselt aeglaselt. Nimelt kehtib see ka osooni kohta, eriti kui ta on segus hapnikuga. Puhas osoon on siiski väga lõhkev ja seliepärast on temaga töötamine väga hädaohtlik. Osooni molekuli struktuur vastab nähtavasti valemile



Ta annab kergesti ära ühe aatomi hapnikku ja osutub seetõttu väga tugevaks hapendajaks. Nii hapenduvad osooni toimel peaaegu

*) Väikeseks kaloriks (cal) nimetatakse soojushulka, mis läheb tarvis ühe g vee soojendamiseks ühe kraadi võrra, suureks kaloriks (kcal) — ühe kilogrammi (1000 g) vee soojendamiseks tarvisminevat soojushulka. Et vee soojusemahtuvus muutub ühes temperatuuriga, siis loetakse tingimisi vee soojendamine 14,5—15,5° C t°-l läbiviiduks.

kõik metallid (peale Au, Pt ja Ir) nende hapenditeks, väävliühendid hapenduvad väävelhapendiks, ammoniaak ($NH_3$) — lämmastikhappeks ja lämmastik-alahappeks jne. Kautšuk hävib väga kiiresti osooni mõjul, mitmed orgaanilised ained (näiteks piiritus) hakkavad temaga kokku puutudes põlema. See erakordselt kõrge hapendav võime osutubki osooni kõige iseloomulikumaks keemiliseks omaduseks.

Osooni praktiline kasutamine põhineb täielikult tema hapendaval toimel ja teda rakendatakse vees esinevate tõvebakterite hävitamiseks kui ka kahjulikkude haisvate ainete kõrvaldamiseks teatrite, eluruumide, loomaaedade jne. õhust. Viimasel ajal kaalutakse ka osoneeritud õhu kasutamise võimalust kaevanduste ventileerimisel. Võrdlemisi väike hulk osooni kasutatakse tööstuses vaha, elevandiluu jne. pleegitamiseks.

*Katse 11.* Osooni tekkimine. Katseklaasi võetakse natuke pulbrilist baariumperoksüüdi ja kallatakse sellele peale kontsentreeritud väävelhapet. Reaktsiooni

$$3BaO_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 3H_2O + O_3$$

teel tekib osoon, mille võib avastada lõhna järgi (nuusutada ettevaatlikult!) või alamalkirjeldatud meetodite varal. Kui on vaja tõsta osooni saagist, siis teostatagu reaktsioon külmas, hoides katseklaasi soola ja jää segus; ühtlasi lähtutagu ettevalmistavalt jahutatud väävelhappest.

3) Osooni võib kvalitatiivselt avastada (kui segus ei sisaldu vesinikülihapendit, sest seegi annab taolise reaktsiooni) punase lakmuspaberiga, mis olgu immutatud KJ-lahusega. Vastavalt reaktsioonile $2KJ + O_3 + H_2O = 2KOH + J_2 + O_2$ tekivad osooni mõjul KOH (millest sinistub indikaatorpaberike) ja $J_2$. Viimast võib avastada tärkliskliistri abil.

Et avastada osooni vesinikülihapendi aurude segust, võib kasutada $MnCl_2$-lahusega immutatud paberit. See reaktiivpaber pruunistub osooni mõjul, kuna vesinikülihapend temasse ei toimi.

4) Osooni kvantitatiivseks määramiseks juhitakse tavaliselt teatav hulk osooni sisaldavat gaasi läbi booraksit (et saada nõrgalt leelisest keskkonda) sisaldava KJ-lahuse. Nendes tingimustes seondub osoon täielikult vastavalt reaktsioonile: $KJ + O_3 = KJO_3$. Teades tekkinud kaaliumjodaadi hulka, võib selle järgi hõlpsasti arvutada osooni hulga.

**§ 5. Ühendite põhiklassid.** Juba Lavoisier märkis elementide jagunemise kahte rühma: metallid ja metalloidid. Nendevaheline erinevus torkas silma eeskätt füüsikaliste omaduste suhtes: metalliline läige, taotavus, venitatavus iseloomustasid esimesi, kuna teistel ei olnud seda märgata. Ometi mitte nendele enam välistele tunnustele ei toetunud ühte või teise rühma kuuluvuse kriteerium, vaid selleks osutus teatavast elemendist hapniku ja vee toimel tekkivate produktide keemiline iseloom.

Elemendi ühinedes tema valentsile vastava hapnikuhulgaga tekib tema hapend ehk oksüüd. Nõnda nimetatakse hapendiks üldse iga

valentsireeglite kohast elemendi ühendit hapnikuga. Üksikud hapendid kannavad erisuguseid nimetusi. Kui element moodustab hapnikuga ainult ühe ühendi, siis nimetatakse seda lihtsalt hapendiks. Nii osutuvad $Ag_2O$, MgO, $Al_2O_3$ vastavalt hõbehapendiks, magneesiumhapendiks ja alumiiniumhapendiks. Kui on teada kaks erinevat hapendit, siis nimetatakse vähema hapnikusisaldusega ühendit alahapendiks, teist aga, rohkema hapnikuga ühendit — hapendiks. Näiteks $Cu_2O$ — vaskalahapend ehk vask(I)oksüüd, CuO — vaskhapend ehk vask(II)-oksüüd, FeO — rauashapend ehk raud(II)oksüüd, $Fe_2O_3$ — raudhapend ehk raud(III)oksüüd jne. Hapendeid, mis sisaldavad elemendi ühe aatomi kohta kaks või kolm hapniku aatomit, nimetatakse tihti kaksis- ja kolmishapenditeks ehk di- ja trioksüüdideks; näiteks: $NO_2$ — lämmastikdioksüüd ehk lämmastik-kaksishapend, $CrO_3$ — kroomtrioksüüd ehk kroomkolmishapend jne. Kui aga element omab rohkem hapendeid, siis nimetatakse neid tavaliselt nende hapete anhüdriidideks, mis tekivad neist vee mõjul. Näiteks olgu lämmastik oma tuntud viie hapendiga: $N_2O$ — dilämmastikhapend ehk lämmastikushapend, NO — lämmastikhapend, $N_2O_3$ — dilämmastiktrioksüüd, $NO_2$ — lämmastikdioksüüd, $N_2O_5$ — dilämmastikpentoksüüd. Esineb ka erinevusi esitatud nomenklatuurist. Näiteks kui element moodustab kaks hapendit, EO ja $EO_2$ tüüpi (kus E tähendab üldiselt elementi), siis nimetatakse esimest tavaliselt hapendiks, teist kaksishapendiks ehk dioksüüdiks (alahapendi ja hapendi asemel). Näide: CO — süsinikhapend, $CO_2$ — süsinikkaksishapend*).

***Harjutusi:*** 1) Kuidas nimetada järgmisi hapendeid: $K_2O$, SrO, $Hg_2O$, HgO, CoO, $Co_2O_3$?

---

*) Esitatud hapendite nomenklatuur on kujunenud vabalt ja omab palju puudusi. Üldse võib ratsionaalseks pidada ainult niisugust anorgaaniliste ühendite nomenklatuuri, mis lähtub nende koostisest, sest ainult sel juhul vastab määratud nimetus igale ainele täielikult. Hapendite suhtes oleks ratsionaalne tarvitada järgmisi nimetusi:

Näide: $N_2O$ — dilämmastikoksüüd
NO — lämmastikoksüüd
$N_2O_3$ — dilämmastiktrioksüüd
$NO_2$ — lämmastikdioksüüd
$N_2O_5$ — dilämmastikpentoksüüd
$NO_3$ — lämmastiktrioksüüd

| | | |
|---|---|---|
| $E_2O$ | EO | $E_2O_3$ |
| dielementoksüüd | elementoksüüd | dielementtrioksüüd |
| $EO_2$ | $E_2O_5$ | $EO_3$ |
| elementdioksüüd | dielementpentoksüüd | elementtrioksüüd |
| $E_2O_7$ | $EO_4$ | |
| dielementheptoksüüd | elementtetroksüüd | |

2) Kuidas nimetada hapendeid SnO ja $SnO_2$?

Veega reageerimisel moodustavad metallide hapendid **aluseid** (baase), metalloidide hapendid **happeid**. Iseenesest seisab see protsess antud oksüüdi ühinemises teatava hulga veemolekulidega; näiteks:

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ alus (kaltsiumhüdroksüüd)
$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ hape (väävelhape)

Aluste nimetus moodustatakse tavaliselt sel teel, et hapendi nimetusele liidetakse **hüdro** või **hüdraat** (ühend veega). Näiteks: $Mg(OH)_2$ — magneesiumhüdroksüüd, CuOH — vasehüdroksüüd ehk vask(I)hüdroksüüd, $Cu(OH)_2$ — vask(II)hüdroksüüd jne. Nende kõrval tarvitatakse mõningate aluste jaoks ka puhtempiirilisi nimetusi. Nii nimetatakse naatriumhüdroksüüdi tihti seebikiviks jne. Enamik aluseid on vees peaaegu lahustumatud. Vees hästi lahustuvaid aluseid (peamiselt NaOH, KOH) nimetatakse tavaliselt **leelisteks** ehk **alkaliteks**.

***Harjutusi:*** Kuidas nimetada $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ja $Fe(OH)_3$?

Iga aluse molekul koosneb metallist ja, olenevalt tema valentsist, teatavast arvust OH radikaalidest. Teades, et hüdroksüülrühm (OH) on ühevalentne, võib aluse valemist kergesti leida metalli valentsi ja vastupidi — metalli valentsi järgi saada aluse valemi.

***Harjutusi:*** 1) Vismuthüdroksüüdi valem on $Bi(OH)_3$. Mitmevalentne on vismut?

2) Missugused on liitiumi ja kadmiumi hüdroksüüdide valemid, kui on teada, et liitium on ühevalentne, kadmium aga kahevalentne?

Hapete nimetused tuletuvad elementidest, milledest moodustuvad happed. Näiteks: $H_2CrO_4$ — kroomhape, $H_3BO_3$ — boorhape jne. Kui antud element moodustab kaks hapet, siis erinevad nende nimetused lõppudelt: rohkem hapnikku sisaldavat nimetatakse lihtsalt elemendi happeks, kuna vähema hapnikusisalduse puhul lisatakse elemendi nimetuse lõppu eesti keeles „-us“ ehk „-is“. Näiteks: $HNO_2$ — lämmastikushape, $HNO_3$ — lämmastikhape, $H_2SO_3$ — väävlishape, $H_2SO_4$ — väävelhape, $H_3AsO_3$ — arseenishape, $H_3AsO_4$ — arseenhape jne. Kuigi suurem osa happeid sisaldab hapnikku (siit pärineb antud elemendi nimetuski), ometi leidub ka seda mitte sisaldavaid happeid. Nende hapete nimetamiseks lisatakse elemendi nimetusele veel **vesinik**; näiteks HCl — kloorvesinikhape (soolhape), $H_2S$ — väävelvesinikhape jne.

Nagu esitatust selgub, sisaldavad kõik happed **vesinikku** ja **happejääki**. Viimase radikaali valentsi võib enamasti otseselt mää-

rata vesiniku aatomite arvu järgi happes. Hapet moodustava metalloidi enese valents on hapnikuta hapete puhul kohe nähtav valemist, hapnikku sisaldavate puhul võib selle aga leida, arvestades, et nendes on vesinik peaaegu alati seotud hapnikuga. Metalliga asendumiseks võimeliste vesiniku aatomite arvu nimetatakse happe aluselisuseks. Nii on lämmastikhape ühealuseline, väävelhape kahealuseline jne.

*Harjutusi:* 1) Kuidas nimetada happeid $H_3PO_3$ ja $H_3PO_4$?

2) Mitmevalentne on happejääk $PO_4$?

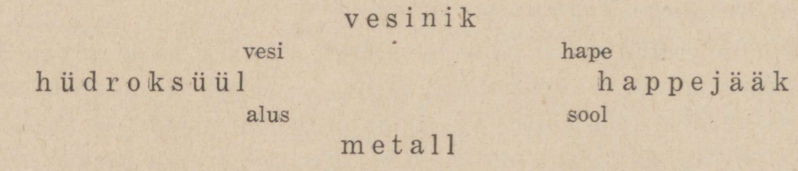
3) Mitmevalentne on fosfor $H_3PO_4$-s?

4) Mitmealuselised on järgmised happed: HCl, $H_2S$, $H_3PO_4$?

Aluse ja happe koostegevusel tekivad sool ja vesi (neutraliseerimisreaktsioon); näiteks:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$$

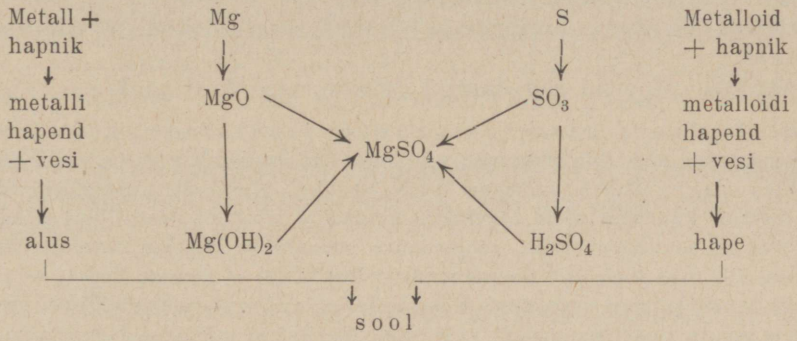
Niisiis sisaldab soola molekul eneses metalli ja happejääki. Teades ühe ja teise valentsi, võib kergesti koostada soola valemi. Vastupidi, tuntud valemi ja ühe koostisosa valentsi kaudu võib kergesti leida teise valentsi. Soolade nimetused tuletuvad neid moodustavaist metallidest ja happejääkidest. Näiteks: $KNO_3$ — kaaliumnitraat, $CaSO_4$ — kaltsiumsulfaat, NaCl — naatriumkloriid, FeS — raudsulfiid jne. Soolade, hapete, aluste ja vee vahelisi suhteid võib kujukalt väljendada järgmise skeemiga:




Kui aluse neutraliseerimiseks on võetud hapet vähe, siis jääb osa tema hüdroksüüle happejääkidega asendamata. Sel puhul tekkivaid hüdroksüülrühmi sisaldavaid soolasid nimetatakse aluselisteks. Näiteks: $Al(OH)SO_4$ — aluseline alumiiniumsulfaat ehk alumiiniumhüdroksüülsulfaat, $Bi(OH)_2NO_3$ — aluseline vismutnitraat ehk vismutdihüdroksünitraat jne. Vastupidi, aluse vajaku puhul võivad tekkida hapud soolad, mis veel sisaldavad metalli vastu vahetamata vesinikku. Näiteks: $NaHSO_4$ — naatriumvesiniksulfaat, $KH_2PO_4$ — kaaliumdivesinikfosfaat jne. Selgub, et aluselisi soolasid võivad moodustada ainult mitmevalentsed metallid, hapusid aga ainult mitmealuselised happed.

*Harjutusi:* 1) Koostada liitiumsulfaadi ja kadmiumnitraadi valemid.
2) Kuidas nimetada $MgSO_3$, $Sb(OH)Cl_2$, $CaHPO_4$?
3) Moodustada $Al(OH)SO_4$ ja $Bi(OH)_2NO_3$ struktuurvalemid.

Metallide ja metalloidide hapendumisproduktide kohta esitatud kirjeldust illustreerib järgmine skeem:




Nagu juba skeemist näha, võib soola saada mitte ainult happe ja aluse reaktsioonil, vaid ka mitmel teisel teel. Peamised soolade saamise reaktsioonid on järgmised:

1) Metalli vahetu ühinemine metalloidiga.

*Näide:* $Mg + S = MgS$.

*Harjutusi:* Koostada võrrandid liitiumi, kadmiumi ja alumiiniumi väävlisoolade tekkimise kohta elementidest.

2) Metalli oksüüdi ühinemine metalloidi oksüüdiga.

*Näide:* $MgO + SO_3 = MgSO_4$

*Harjutusi:* Koostada võrrandid $Na_2O$ reaktsioonidest $SO_3$-ga ja $N_2O_5$-ga.

3) Metalli hapendi ja happe reaktsioon.

*Näide:* $MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$

*Harjutusi:* Koostada võrrandid $Fe_2O_3$ reaktsioonidest $HNO_3$-ga ja $H_2SO_4$-ga.

4) Aluse reaktsioon metalloidi hapendiga.

*Näide:* $Mg(OH)_2 + SO_3 = MgSO_4 + H_2O$

*Harjutusi:* Koostada võrrandid $Ba(OH)_2$ reaktsioonidest $SO_3$-ga ja $N_2O_5$-ga.

5) Aluse reaktsioon happega (neutraliseerimisreaktsioon).

*Näide:* $Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2H_2O$

*Harjutusi:* Koostada võrrandid $Ca(OH)_2$ ja $Al(OH)_3$ reaktsioonidest väävelhappega.

6) Metalli reaktsioon happega või teise metalli soolaga (väljatõrjereaktsioon).

*Näiteid:* $Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$
$Mg + FeSO_4 = MgSO_4 + Fe$

*Harjutusi:* Koostada võrrandid HCl ja $CuSO_4$ reaktsioonidest Al-ga.

7) Soola reaktsioon teise soolaga, happega või alusega (vahetusreaktsioon).

*Näide:* $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$

*Harjutusi:* Koostada võrrandid $Sr(NO_3)_2$ reaktsioonidest $H_2SO_4$-ga ja $Al_2(SO_4)_3$-ga.

Praktikas esinevad sagedamini reaktsioonid 5, 6 ja 7.

*Katse 12.* Soola saamine vahetusreaktsiooni teel. Seda meetodit rakendatakse siis, kui tekkivaist sooladest üks lahustub vees halvasti. Oletame, et on vaja saada 5 g $BaSO_4$. Lähtume $Ba(NO_3)_2$-st ja $K_2SO_4$-st. Reaktsiooni võrrandi järgi arvestame kummagi soola tarvilikud hulgad ja kaalume need lihtsatel kaaludel. Kumbki sool lahustatakse eraldi, soojendades võimalikult väheses destilleeritud vees (lahustuvus 100 osas vees $100^0$ temperatuuril: $Ba(NO_3)_2$ — 25 osa, $K_2SO_4$ — 19 osa), mille järel nende lahused segatakse. Kohe sadestub valge peenekristalliline, vees peaaegu lahustumatu baariumsulfaadi sade. See filtritakse, pestakse filtril mitu korda destilleeritud veega ja kuivatatakse seejärel kuivatuskapis. Peale lõplikku kuivamist kaalutakse sade lihtsatel kaaludel ja arvutatakse saagise protsent teoreetilisest.

*Katse 13.* Soola saamine väljatõrje teel. Oletame, et on tarvis saada 10 g tsinkvitrioli (-sulfaati) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (vesi esineb tsinksulfaadi kristallide koostises ja seepärast tuleb tema molekulkaalu arvestamisel arvestada ka seda vett). Lähtume metallilisest tsingist ja kontsentreeritud happest. Viimane sisaldab 96% puhast $H_2SO_4$ ja omab erikaalu 1,84. Järelikult, kui arvutuse kohaselt on vaja saada *A* g sajaprotsendilist $H_2SO_4$, siis see tähendab, et kontsentreeritud hapet tuleb võtta suhtes 100 : 96, s. o. *B* g. Et oleks võimalik hapet mitte kaaluda, vaid mensuuriga mõõta, arvutame kaalu ümber ruumalale. Selleks jagame *B* happe erikaaluga, saades nii reaktsiooniks tarviliku arvu ml. Mõõdetud ruumala hapet lahjendame korda kolm, valades hapet vette (mitte mingil juhul vastupidi), soovitavalt otsekohe portselannõus, kuhu seejärel viskame lihtsatel kaaludel kaalutud tükikese tsinki. Nõu kergelt soojendades laseme reaktsioonil kulgeda lõpuni; selle järel aurutame vedeliku kuni algava kristallumiseni ja laseme jahtuda. Moodustunud kristallid filtrime, peseme filtril kergelt veega, võtame filtrilt ja kuivatame, neid filterpaberiga surudes. Saadud kuivad kristallid kaalume ja arvestame saagise protsentides teoreetilisest.

*Katse 14.* Soola saamine neutraliseerimise teel. Oletame, et on tarvis saada NaCl. Ettevalmistavalt tareeritud portselannõus kaalume lihtsatel kaaludel mõne grammi tahket naatriumhüdroksüüdi, mille siis lahustame väheses vees. Teades naatriumhüdroksüüdi kaalu, arvutame, analoogiliselt eelmisele katsele, tema neutraliseerimiseks vajaliku soolhappe hulga (kontsentreeritud soolhape sisaldab 37% kloorvesinikku ja omab erikaalu 1,19). Segades klaaspulgaga naatriumhüdroksüüdilahust, lisame enne veega lahjendatud mõõdetud soolhappe peaaegu kogu hulga. Seepeale viskame nõusse tükikese lakmuspaberit ja jätkame HCl lisamist (nüüd juba tilgakaupa), kuni paber on nõrgalt roosaks värvunud. Kõrvaldame paberitükikese ja aurutame lahuse peaaegu kuivaks. Edaspidine kristallide käsitlus toimub täiesti analoogiliselt eelmisele katsele.

Ülal-arutatud skeemi, mis kujutab aluste ja hapete tekkimist, metallide ja metalloidide hapendamist ja saadud hapendite ühendamist veega, töötas põhiliselt välja Lavoisier. See skeem tõi selguse mitmesuguste ainete klasside vahekordadesse ja mõjustas seega suuresti keemiliste kujutluste arengut. Osalt ta siiski ka pidurdas arengut, sest teda peeti universaalseks ja kohustuslikuks igasuguste juhtude jaoks. Eriti oli sellist mõju tunda vaadete arengus kloori keemilise loomuse kohta. Kloori ei peetud kaua iseseisvaks elemendiks, vaid mingi hüpoteetilise elemendi „muria" oksüüdiks. Säärane nähtus seletub ainult sellega, et teisiti polnud võimalik mõista soolhappe happelisi omadusi, sest *skeemi kohaselt* pidi *iga* hape tekkima metalloidi hapendi ühinemisel veega. Siin kui ka paljudel teistel juhtudel avaldus tolle aja looduseuurijate mõtlemise metafüüsiline iseloom.

§ 6. **Puhas aine.** Praktiliselt väga tähtsaks küsimuseks, mis mitmesugustel keemilistel töödel alatasa esile kerkib, on käsitletavate ainete *puhtuse* küsimus. Lisandite tõttu väga ebapuhta aine keemiline analüüs annab selle aine koostiseks ebaõiged arvud. Samuti võib jõuda täiesti valedele kujutlustele keemiliste reaktsioonide kulgemise suhtes. Ebapuhtuse esinemine mõnedes keemilistes ühendites (näiteks ravimites) võib põhjustada mürgistusi jne. Juba nendestki esitatud näidetest selgub, et keemilistel töödel tarvitatavad ained peavad olema küllalt puhtad.

Aine puhtust võib proovida üldse kahel teel: lähtudes aine *koostisest* või *omadustest*. Tegelikult tarvitatakse mõlemaid viise tihti paralleelselt, sest et nad teineteist hästi täiendavad.

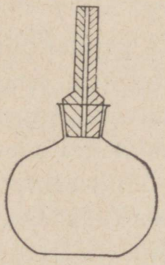
Lähtudes aine koostisest, on tema puhtuse proovimiseks printsiibilt lihtsaim (kuigi mitte alati kergesti teostatav) viis kvantitatiivne analüüs: leitud üksikute elementide protsentuaalse sisaldise ühtelangemine molekulvalemist arvestatavaga näitab uuritavas aines tavaliselt *rohkete* lisandite puudumist. Et aga iga analüüs on paratamatult seotud teatavate ebatäpsustega, siis ei luba ka kõige paremad analüüsi tulemused kõnelda ebapuhtuste täielikust puudumisest. Viimaste iseloomu õnnestub enamasti ette näha, lähtudes kontrollitava aine iseloomust ja tema saamise viisist. Seesuguste *teatavate* lisandite olemasolu või puudumise (tihti ka ligikaudse kvantitatiivse sisaldise) võib määrata erikatsete varal. Selles seisabki teine, sagedamini praktiseeritav ainete puhtuse kontrolli meetod, lähtudes aine koostisest.

Aine omaduste järgi puhtuse kontrollimise aluseks on *aine omaduste püsivuse seadus* (Proust, 1806. a.): *puhta aine*

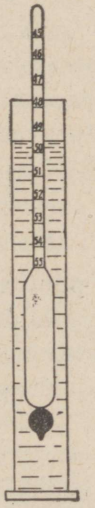
omadused ei olene tema päritolust ega tema eelkäsitlusest. See seadus omab küllalt kindla kehtivuse ainult gaaside ja vedelikkude suhtes, kuna tahkete ainete puhul võib toimuda mõningane omaduste muutus eelnenud käsitluse tõttu. Seepärast kasutatagu tahkete ainete puhul ainete omaduste püsivuse seadust teatava ettevaatusega.

Üksikuist aine omadustest sobivad aine puhtuse kontrollimiseks niisugused, mida on võimalik mõõta ja väljendada arvudega. Omades mingi aine jaoks rea täpselt määratud konstante (jäävaid), oleme õigustatud omaduste püsivuse seaduse alusel ootama, et täpselt samu vastavaid konstante omab ka sama aine iga teine proov, kui ta aga on küllalt puhas. Siit järgneb, et aine puhtuse kontrollimiseks on vaja määrata mõned aine konstandid ja võrrelda neid juba olevate puhta aine andmetega. Tavaliselt määratakse sagedamini järgmisi konstante: erikaalu, sulamistemperatuuri ja keemistemperatuuri.

Et erikaal moodustab aine ruumala ühiku kaalu, siis tuleb selle leidmiseks kaaluda täpselt teatav ruumala ainet. Gaaside puhul väljendatakse

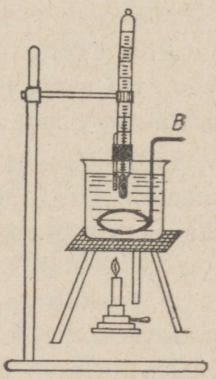


Joon. 20. Püknomeeter.



Joon. 21. Erikaalu määramine areomeetri abil.




Joon. 22. Seade sulamistäpi määramiseks.

erikaal tavaliselt liitrikaaluna (normaaltingimustel), vedelikkude ja tahkete ainete puhul ühe milliliitri kaaluna (katsetemperatuuril). Gaase võib kaaluda ükskõik missuguses täpselt teatava ruumalaga nõus. Vedelate ja tahkete ainete erikaalu määratakse tavaliselt erinõudes — püknо-

meetrites. Lihtsaim püknomeeter on kolvike (joon. 20), mis on varustatud sobivaks lihvitud klaaskorgiga, mida läbib kapillaarne ava; viimane soodustab ruumala konstantsuse täpsemat saavutamist püknomeetri täitmisel. Kolvikese (ka kapillaari) ruumala leitakse, kui teda kaalutakse veega täidetult.

Et vedeliku erikaalu püknomeetriga määrata, tuleb püknomeeter koos vedelikuga lihtsalt ära kaaluda. Kui püknomeetri kaal ja ruumala on teada, on kerge leida vedeliku otsitavat erikaalu. Tahke aine puhul kaalutakse eelkõige selle ainega osaliselt täidetud püknomeeter, mis annab võetud proovi kaalu. Selle järel täidetakse püknomeeter veega (või mõne teise vedelikuga, mille erikaal on teada ja mis ei reageeri uuritava ainega) ja kaalutakse uuesti. Mõlemate kaalutiste vahe lubab määrata vedelikuga mitte täidetud ruumalaosa püknomeetris, s. o. uuritava proovi ruumala. Siit on juba kerge leida otsitavat erikaalu.

Kiireks (kuigi mitte väga täpseks) vedelikkude erikaalude määramiseks tarvitatakse püknomeetri asemel tihti areomeetrit (joon. 21). See kujutab enesest uuritavasse vedelikku lastavat klaasist ujukit, mille skaalale on kantud juba erikaalud. Arvestatakse seda skaala punkti, mis jääb vedeliku vaba pinna tasemele. Laboratooriumides on tavaliselt terve komplekt areomeetreid mitmesuguste erikaalu intervallide jaoks.

***Katse 15.*** Püknomeetri ruumala määramine. Eelkõige kaalutakse täpsetel kaaludel tühi püknomeeter (selle puudumisel võib kasutada peene kaelaga kolvikest, mis on varustatud vedeliku pinna määramiseks tarviliku märgiga). Selle järel eemaldatakse kork, täidetakse kolvike kuni u. poole kaelani puhta veega ja suletakse kolvike uuesti korgiga. Seejuures täitub kapillaar veega ja liigvesi väljub. Kapillaari otsast kõrvaldatakse veetilgake filterpaberi tükikesega, püknomeeter pühitakse väljastpoolt hoolikalt kuivaks ja kaalutakse uuesti täpsetel kaaludel. Mõlema kaalutise vahe annab vee kaalu, millega ongi püknomeetri ruumala määratud (täpsetel määramistel tehakse veel temperatuurparandus vee erikaalu erinevuse kohta 1-st).

***Katse 16.*** Piirituse erikaalu määramine. Püknomeeter täidetakse ja valmistatakse kaalumiseks ette samuti nagu eelmisel katsel. Täidetud ja tühja püknomeetri kaalude vahe annab piirituse kaalu. Jagades selle suuruse püknomeetri ruumalaga, leiame otsitava erikaalu katsetemperatuuril. Piirituse asemel võib sellist katset teostada muidugi ka iga teise vedelikuga.

***Katse 17.*** Plii erikaalu määramine. Püknomeetrisse puistatakse natuke tavalisi jahihaavleid ja kaalutakse ära (kaal $p_1$). Püknomeeter täidetakse siis veega ja kaalutakse uuesti (kaal $p_2$). Kui $p$ on tühja püknomeetri kaal ja $V$ — tema ruumala, siis annab $p_1 - p$ katseks võetud plii kaalu, $p_2 - p_1$ moodustab pliiga

täitmata ruumalaosa püknomeetris ja $V - (p_2 - p_1)$ võrdub katseks võetud plii ruumalaga. Siit

$$d_{Pb} = \frac{p_1 - p}{V - (p_2 - p_1)}$$

Kõigil tahkete ainete erikaalu määramistel hoolitsetagu selle eest, et uuritava aine osade külge ei jääks õhumullikesi.

***Katse 18.*** E r i k a a l u m ä ä r a m i n e a r e o m e e t r i g a. Kasutades laboratooriumis leiduvat areomeetrite komplekti, määratakse müüdavate hapete (väävel-, sool- või lämmastikhappe) või mingite teiste vedelikkude erikaalud.

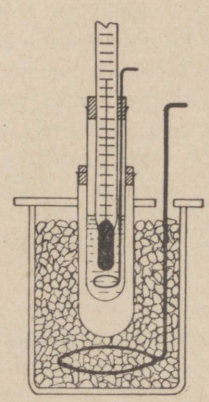
1) Vabrikupraktikas väljendatakse vedelikkude erikaale tihti mitte otseselt, vaid nn. Baumé kraadides (Bé). Selleks kaliibritakse vastavad areomeetrid otse Bé-des.

On olemas kaks erinevat Baumé skaalat — üks veest raskemate ($A$) ja teine veest kergemate ($B$) vedelikkude jaoks. Nendelt skaaladelt üleminekuks erikaaludele 17,5° temperatuuril ($d$) ja vastupidi kasutatakse järgmisi valemeid:

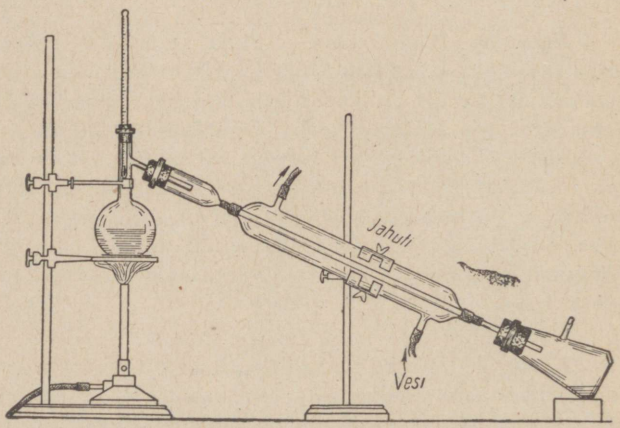
$$A \qquad d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - Bé^0} \quad \text{ja} \quad Bé^0 = 144{,}3 - \frac{144{,}3}{d}$$

$$B \qquad d = \frac{140}{Bé^0 + 130} \quad \text{ja} \quad Bé^0 = \frac{140}{d} - 130.$$

Mingi aine tahkest vedelasse või vedelast tahkesse olekusse ülemineku temperatuur alaneb märgatavalt temas leiduvate lisandite tõttu. Selle määramise kaudu on seepärast sobiv kontrollida uuritava aine puhtust.



Joon. 23. Seade külmumistäpi määramiseks.




Joon. 24. Seade vedelikkude destilleerimiseks.

Praktiliselt on siin võimalik käia kahte teed: lähtudes aine tahkest ja vedelast olekust. Esimesel juhul määratakse aine s u l a m i s t ä p p, teisel — tema t a r d u m i s- (tahkumis-, külmumis-) täpp. Et mõlemate mää-

ramiste tulemus peab olema üks ja sama, siis oleneb meetodi valik igal konkreetsel juhul sellest, kumb tee osutub sobivamaks.

*Katse 19.* Naatriumtiosulfaadi sulamistemperatuuri määramine. Võrdlemisi kergesti sulavate ainete sulamistemperatuuri määramiseks kasutatakse kõige sagedamini joonisel 22 kujutatud seadet. Uuritav aine (antud juhul naatriumtiosulfaat — $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) peenestatakse uhmris ja saadud pulbrit puistatakse ühest otsast kinnisulatatud õhukeseseinalisse klaaskapillaari *A*. Kapillaar kinnitatakse kummirõngakesega termomeetri külge, mille elavhõbeda-ampull (ühes uuritava ainega kapillaaris) pistetakse mingi küllalt kõrgelt keevat läbipaistvat vedelikku (antud juhul vett) sisaldavasse keeduklaasi. Nüüd kuumutatakse keeduklaasi aeglaselt põleti väikese leegiga, kogu aeg rõngataolist segajat *B* üles-alla liigutades ja aine olekut kapillaaris silmas pidades. Kui kapillaari sisu muutub läbipaistvaks, märgitakse termomeetrilt sedamaid temperatuur. See ongi uuritava aine sulamistemperatuur.

*Katse 20.* Vee külmumistemperatuuri määramine. Katseks kasutatav aparatuur on näidatud joonisel 23. Keeduklaas täidetakse lume (või jäätükikeste) ja soola jahutusseguga, mida aeg-ajalt segatakse, rõngataolist segajat üles-alla liigutades. Sisemisse katseklaasi valatakse puhast vett, kuna välimine jääb tühjaks, et nõnda tagada jahutamise küllaldast aeglust ja ühtlust. Katse kestel segatakse vett kogu aeg katseklaasis rõngakujulise segajaga ja jälgitakse jääkristallide ilmumist. Nende ilmumahakkamisel märgitakse termomeetri temperatuur, mis ongi vee külmumistemperatuur. Kui termomeeter on õigesti gradueeritud, siis on see täpselt null kraadi. Peale katse teostamist veega võib samataoliselt määrata mõne teise sobiva vedeliku (näiteks bensooli) tardumistemperatuuri.

Kuigi keemistäpp on vähem tundlik lisandite mõju suhtes kui tardumistäpp, kasutatakse teda siiski üsna tihti ainete puhtuse kontrolliks. Eriti sobiv on sellist kontrolli otseteed teostada ainete puhastamiseks ettevõetaval destilleerimisel (aetamisel), sest et puhta vedeliku keemistemperatuur peab jääma kogu aeg muutumatuks. Vastupidi, lisandite tõttu ebapuhta vedeliku destilleerimisel muutub keemistemperatuur protsessi kestel suuremal või vähemal määral. Nõnda saame hoobilt kaks puhtuse kriteeriumi: keemistemperatuuri arvulise väärtuse ja tema konstantsuse astme. Et keemistemperatuur suuresti oleneb välisrõhust( langeb rõhu langedes), siis peab määramise teostamisel välisrõhku tingimata märkima.

*Katse 21.* Vee keemistemperatuuri määramine. Keemistemperatuuri määramist toimetatakse tavaliselt vedelikkude destilleerimiseks kasutatava seadmega (joon. 24). Vee puhul võib seda seadet tublisti lihtsustada, ära jättes jahuti ja võtla (vastuvõtja). Kõigil juhtudel on oluline, et termomeetri muna ei puutuks kokku vedeliku enesega, küll aga täielikult uhtuks tema aurudega.

Pärast katse rakendamist joonise 24 vasaku osa järgi reguleeritakse vee soojendus nii, et ärajooksutorust väljuks ühtlane aurujuga. Mõni minut peale keemise algust märgitakse termomeetri lugemina esinev temperatuur ja katkestatakse kolvi soojendus. Paralleelselt märgitakse baromeetriline rõhk. Kui termomeeter on õigesti gradueeritud, siis peab saadav tulemus kooskõlas olema järgmiste andmetega:

atmosfäärirõhk ..... 730 740 750 760 770 780 mm
vee keemistäpp ..... 98,9 99,3 99,6 100,0 100,4 100,7°

Kui mõni aine vastaval katsetamisel näib puhtana, siis see veel ei tähenda, et ta h o o p i s k i ei sisalda lisandeid. Tõeliselt iseloomustab iga puhtusekontrolli-meetodit aine lisandite suhtes teatav tundlikkus, mis omakorda oleneb lisandite iseloomust. Aine puhtusekontrolli andmed garanteerivad niisiis ainult seda, et antud proov sisaldab lisandeid mitte rohkem teatavast piirväärtusest, mis vastab valitud kontrollimeetodi tundlikkusele.

Eespool-esitatust järeldub, et me tegelikult kunagi ei oma a b s o l u u t s e l t puhtaid aineid. Pealegi võib lisanditesisaldus aine eri proovides hoopis erinev olla. Keemiatööstuse produktid kannavad erilisi nimetusi vastavalt puhtusastmele. Nii nimetatakse määramata hulga lisanditega ainet „tehniliseks". Selle puhastamisastmest olenevalt saame turumargid: „puhas", „puhas analüüsiks" ja „keemiliselt puhas". Iga esitatud mark vastab maksimaalselt lubatavale teatavate lisandite sisaldusele. Näitena olgu siin esitatud nõuded väävelhappe kohta:

S t a n d a r d n õ u d e d v ä ä v e l h a p p e k o h t a.

| L u b a t a v a d l i s a n d i d | Puhas | Puhas analüüsiks | Keemiliselt puhas |
|---|---|---|---|
| | protsentides | | |
| Mittelenduv jääk (kogusummas) . | 0,01 | 0,002 | 0,001 |
| Seleen . . . . . | 0,001 | 0,0005 | 0,0002 |
| Rasked metallid (Pb jne.) . . . . | 0,0005 | 0,0005 | 0,0002 |
| Ammooniumsoolad . . . . . | 0,001 | 0,0003 | 0,0001 |
| Soolhape . . . . . | 0,0005 | 0,0002 | 0,0001 |
| Lämmastikhape . . . . . | 0,0005 | 0,0002 | 0,0001 |
| Raud . . . . . | 0,0003 | 0,0001 | 0,00005 |
| Arseen . . . . . | 0,00001 | 0,000003 | 0,000003 |

Keemiliselt puhtale ainele vastab puhtusaste, milleni on võimalik ainet viia tööstuses massilise tootmise tingimustes. Mõningate täpsemate teaduslikkude uurimiste jaoks tarvilik aine suurem puhtus saavutatakse juba laboratoorses ulatuses. Neil juhtudel kasutatakse puhtuse kontrolliks mõnd õige tundlikku meetodit (näiteks spektraalanalüüsi).

2) Nagu näitavad ülalesitatud andmed, käib üksikuist väävelhappe lisandeist väikseim lubatav määr arseeni kohta (0,000003% keemiliselt puhtas $H_2SO_4$-s). Kui see hulk väljendada aineosakeste arvuna, siis selgub, et iga 25 m i l j o n i $H_2SO_4$ molekuli kohta langeb üks aatom As. Ühtlasi olgu aga tähendatud, et selle happe

iga $mm^3$ sisaldab 440 miljardit As aatomit. Viimane tulemus näitab piltlikult, kui kaugel on siiski „keemiliselt puhas" aine absoluutselt puhtast.

Mingi keemilise protsessi sooritamiseks tarvisminevate lähteainete puhtusaste võib, olenevalt tema iseloomust ja otstarbest, olla väga mitmesugune: vahel tuleb täiendavalt puhastada isegi „keemiliselt puhtaid" produkte, tihti jälle on „tehnilisedki" küllalt rahuldavad. Seepärast osutub puhtuse mõiste praktika seisukohalt relatiivseks. Et iga järgnev puhastus tõstab aine hinda, siis tuleb võimalust mööda hoiduda kasutamast suurema puhtusega aineid, kui neid antud töö edukaks teostamiseks just tungivalt tarvis ei lähe.

## III. Aine sisemise ehituse põhijooni.

§ 1. **Aatomite ja molekulide reaalsus.** Iga uurija suhtumine looduse tundmaõppimisse tuletub selle filosoofilise suuna iseloomust, mis teda teadlikult või alateadlikult juhib. „Kuidas looduseuurijad ka vastu ei punniks, ikkagi juhivad neid filosoofid" (Engels). Käsikäes filosoofiliste süsteemide vahetusega teadlaste ajudes muutub ka eksperimentaalsete andmete käsitlemine ning teaduste arengu suund ise.

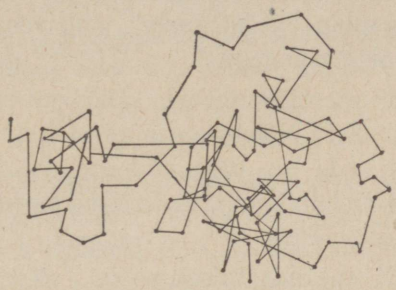
XIX sajandi lõpul ja XX algul teaduse vallutanud idealistlik vool ei jätnud kõrvale ka keemiat: algab nn. „energeetilise" kooli ideede rünnak, mille juhiks saab üks tolle aja suurimaid keemikuid Wilhelm Ostwald. Selle kooli maailmamõistmise aluseks saab mateeriaga seoseta, abstraktse energia tunnetus. Mateeriat ennast käsitatakse mitte kui „objektiivset reaalsust, mis oleleb sõltumatult inimese teadvusest ja mida see peegeldab" (Lenin), vaid ainult kui „massi ja kaalu ruumilise koeksistentsi mõistet", kui „koefitsienti võrrandites, mis peegeldavad looduse protsesse". Sellega ühenduses mõistetakse keemilisi elemente mitte kui kindlasisulisi aineid, vaid kui keemilise energia mitmesuguseid vorme.

Ilmselt pole kujutlused aatomite ja molekulide reaalsest olelemisest energeetilise kooli vaimule mitte ainult võõrad, vaid otse vasturääkivad tema põhilistele tõekspidamistele. Need saladuslikud osakesed, mis üksikult pole nähtavad, mõõdetavad ega kaalutavad, kuulutatakse eelnenud looduseuurijate jämeda, arenematu kujutluse viljaks, usk nendesse öeldakse olevat niisama naiivne kui usk nõidusse ja imetegijatesse.

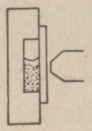
Kuigi Ostwaldi ideed suuremal või vähemal määral mõjustasid tolle aja teadlaste enamikku, ei kaotanud ometi mitte kõik lootust võimalusse ühel või teisel teel näidata aine kõige lihtsamate osakeste olemasolu. Üheks niisuguseks teadlaseks oli prantsuse füüsikokeemik Perrin, kelle peamiseks teeneks ongi aatomite ja molekulide reaalsuse vahetu eksperimentaalne tõestamine.

Tee Perrin'i töödele avas (1909. a.) gaaside kineetiline teooria. Selle teooria kohaselt täidavad ainult väga väikese osa (tavalistel tingimustel u. ühe kümnetuhandiku) kogu gaasi ruumalast gaasi enese molekulid, olles pidevalt korratus liikumises. Et iga molekul igas

sekundis mitu miljardit korda vastu teisi põrkab, siis hinnatakse tema vaba tee keskmist pikkust kõigest kümnete millimikronitega. Joonisel 25 on näidatud (tugevasti suurendatult) gaasi molekuli näitlik tee vastavalt kineetilisele teooriale.



Joon. 25. Gaasiosakeste näitlik tee.



Joon. 26. Perrin'i katse skeem.

Vastu takistust põrgates avaldavad molekulid temale survet, mida mõistetakse molekulide põrgete summana. Tõenäoliselt on avalduv surve seda suurem, mida rohkem põrkeid toimub ajaühikus ja mida tugevamad nad on. Kineetilise teooria ühe tähtsama järelduse kohaselt ei olene keskmine põrkejõud, s. o. molekuli keskmine kineetiline energia antud temperatuuril mitte molekuli loomusest; teiste sõnadega, molekuli massi muutudes muutub ka ta kiirus niiviisi, et ta keskmine kineetiline energia jääb konstantseks. Järelikult, kui kõigi molekulide keskmine põrkejõud on võrdne, siis peab surve olenema ainult molekulide arvust. Aga on teada, et mida kõrgemale maapinnalt tõusta, seda enam väheneb õhurõhk. Sellest järeldub, et mida kõrgemal asetseb antud gaasikiht, seda väiksem on temas molekulide kontsentratsioon. See muutub kõrguse muutudes isesuuruste massidega molekulide puhul erinevalt, sest maakera külgetõmbejõud mõjub seda tugevamini, mida suurem on molekulide mass. Seepärast on maapinna ligidal ülekaalus raskemad gaasid, kõrgemais atmosfääri kihtides aga kergemad. Kineetiline teooria võimaldab arvestada igasuguse massiga osakeste kontsentratsiooni muutust olenevalt kõrgusest.

Kui kineetilise teooria arvestuste kehtivust õnnestuks katseliselt tõestada, arvestades iga *üksikosakest*, siis kahtlemata leiaksid sellega kinnitust molekulaar-atomistlikud kujutlused. Molekulide pööraselt väikeste mõõtmete tõttu pesitseski siin raskus. Perrin möödus sellest raskusest, kasutades katseiks suuremaid osakesi. Kauaaegse hoolsa töö tulemusena õnnestus tal teostada mõnedest vaigustest ainetest ligikaudu ühesuguse raadiusega — kümnendikmikroni suurusjärgus — kerakeste saamist.

Sellised osakesed on mikroskoobi all hästi nähtavad. Teades nende raadiust ja selle aine erikaalu, millest osakesed on valmistatud, võib hõlpsasti arvutada iga kerakese massi. Kui neid osakesi väikeses klaaskambris (vt. joon. 26) veega loksutada, täidavad nad kambri esialgu ühtlaselt, kuid pärast settimist korraldub aegamööda teatav tasakaaluline jaotumine. Teostades mikroskoobiga osakeste lugemist eri kõrgustel, võib veenduda, kas tulemused ühtivad kineetilise teooria nõuetega.

Perrin'i arvestuste ühtesattumine kineetilise teooria nõuetega nii osakeste jaotumises eri kõrgustel kui ka teiste selle teooria järelduste proovimisel osutus suurepäraseks. Pärast seda oli juba võimatu molekulide reaalsuse vastu vaielda. Nõnda leidsid molekulaar-atomistlikud kujutlused u. 1910. aastast alates uuesti üldist tunnustust.

Juba märksa varem, nimelt XIX sajandi teisel poolel, oli esimesi katseid tehtud aatomite ja molekulide absoluutsete kaalude ja mõõtmete küsimuse lahendamiseks. Kuigi üksikuid molekule mõistagi oli võimatu kaaluda, ometi avas teooria selleks teise tee, tee mis põhines Avogadro seadusel. Tõepoolest, kui õnnestuks mingis teatavas gaasi ruumalas teada saada molekulide arvu, siis oleks kerge, teades, et gaasi gramm-molekuli ruumala on 22,4 l, arvutada iga molekuli kaalu. Teiste sõnadega, tuli kuidagi kindlaks määrata molekulide arv ühes gramm-molekulis, nn. Avogadro arv ($N$). Kuigi pole võimalik molekule otseselt lugeda ega ka kaaluda, esineb Avogadro arv ometi paljudes väga erinevates füüsikalistes võrrandites ja seda saab nendest võrranditest arvutada. Kui seesuguste arvutuste tulemused, mis on saadud mitmel üksteisest olenematul teel, ühte langevad, siis võib see kahtlemata olla leitud arvu kehtivuse tõendiks.

Avogadro arvu määramiste tulemused erinevate meetodite järgi.

| Meetod | $N$. $10^{23}$ | Meetod | $N$. $10^{23}$ |
|---|---|---|---|
| Taeva sinine värvus . . . . . | 6,04 | Radioaktiivsed nähtused . . . | 6,04 |
| Kiirgusteooria . . . . . | 6,05 | Spektraaljoonte struktuur . . | 6,08 |
| Osakeste jaotus kõrguse järgi . | 6,05 | Kristallide ehitus . . . . . | 6,04 |
| Osakeste elektrilised laengud . | 6,03 | Lahuste pindpinevus . . . . . | 6,00 |

Mitmesuguste meetodite järgi Avogadro arvu määramise tulemused on esitatud tabelina. Sellest nähtub, et nad kõik on üksteisele väga ligidased, vaatamata hoopis erinevatele määramisviisidele. Tänapäeval peetakse Avogadro arvu võrdseks $6{,}03 \cdot 10^{23}$-ga või ligikaudu $0{,}6 \cdot 10^{24}$-ga,

s. o. 0,6 kvadriljoniga. Mingi kujutluse selle arvu hiiglasuurusest võib saada, lähtudes järgmisest arvutusest: kui kogu maakera inimesed (umbkaudu 2 miljardit) hakkaksid korjama ühes gramm-molekulis leiduvaid molekule, kusjuures iga inimene korjaks sekundis ühe molekuli, siis kuluks selle töö sooritamiseks 9 miljonit aastat.

Teades molekulide arvu gramm-molekulis, võib kergesti leida iga aine osakese absoluutse kaalu. Nii on vesiniku aatomi absoluutne kaal $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. See kaal on väikese haavlikese kaalust niipalju väiksem kui inimese kaal kogu maakera kaalust.

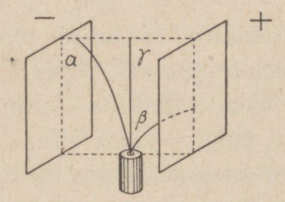
Avogadro arvu varal võib ligikaudu hinnata isegi üksikute aatomite ja molekulide mõõtmeid. Näiteks on naatriumi aatomkaal 23,0 ja tema erikaal 0,97. Naatriumi gramm-aatomi ruumala (nn. aatomruumala) võrdub järelikult $23 : 0{,}97 = 23{,}7$ ml-ga. Et gramm-aatom sisaldab $6{,}03 \cdot 10^{23}$ üksikut aatomit, siis osutub iga aatomi ruumalaks $23{,}7/6{,}03 \cdot 10^{23} = 3{,}9 \cdot 10^{-23}$ ml $= 39$ Å$^3$, mis vastab kuubikule, mille servade pikkus on 3,4 Å. Tõeliselt on õigem aatomeid pidada mitte kuubikuiks, vaid kerakesteks, kusjuures leitakse, kui määrata täpsemate meetodite järgi, et Na aatomi raadius on 1,84 Å. Kui väike haavlike kujutluses suurendada maakera suuruseks, siis mahuks naatriumi aatom samakordse suurenduse korral väheldasse tuppa. Samuti väljendatakse teistegi aatomite ja molekulide raadiusi ångströmide suurusjärgus.

§ 2. **Aatomstruktuuri keerulisus.** Möödunud sajandi lõpuni omasid keemia ja füüsika võrdlemisi vähe kokkupuutepunkte. Alles XX sajandil pühiti mõlemate teaduste vahelt terav piir. Nendevaheline ala, mille kohta kirjutas Engels juba 1882. a., et „just siin tuleb oodata suurimaid tulemusi", täitus uute, kiiresti ning suurepäraselt arenevate distsipliinidega — füüsikalise keemiaga ja keemilise füüsikaga. Esimese rajajaiks olid peamiselt Ostwald, van't Hoff ja Arrhenius XIX sajandi lõpul ja see distsipliin tegeles tavaliste keemiliste probleemide lahendamisel füüsika teoreetiliste ja eksperimentaalsete meetodite rakendamisega. XX sajandil täielikult arenenud teise distsipliini alaks kujunesid aatomite ja molekulide sisemise struktuuri uurimine ja selle muutused keemilistel protsessidel.

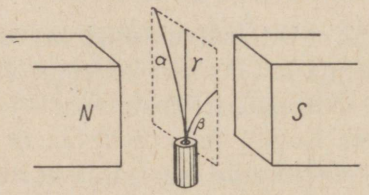
Aatomite sisemise ehituse küsimuse püstitamine ise näis XX sajandi künnisel sõgedusena. Kõnelemata tol ajal valitsenud „energeetilise" kooli mõjust, olid ka atomistlikku teooriat pooldavad teadlased niivõrd takerdunud metafüüsikalistesse kujutlustesse aatomitest kui mitte enam jagatavaist ühikuist, et selle tõttu mõne aasta võrra pidurdus esimeste, vastupidist väitvate avastuste esiletõstmine.

Teatavasti kiirgavad mõned ained peale valgustamist teatava aja kestel ise valgust. Seda nähtust nimetatakse fosforestsentsiks. Selle uurimiseks võib katsealuseid aineid peale valgustamist lasta mõjuda pimedas toas fotoplaadile. Nõnda mitmeid mineraale uurides avastas Becquerel 1896. a., et üks proov — nn. uraanpigimaak — mõjub fotoplaadile ka i l m a ettevalmistava valgustamiseta (kiiritamata). Becquerel'i katsete vastu huvi tundes ja neid jätkates märkas Curie, et fotoplaadile mõjuvad kõik uraani looduslikud maagid hoopis tugevamini kui tema puhas oksüüd, vaatamata sellele, et oksüüd sisaldab protsentuaalselt rohkem uraani. Avastus viis Curie mõttele, et uraanmineraalid peaksid sisaldama mingit tundmatut, uraanist enesest aktiivsemat elementi. Hoolika ja vaevarikka töö tulemusena õnnestus Curie'l 1898. a. uraanimaagist eraldada kaks uut elementi — poloonium ja raadium. Selgus, et nad mõlemad mõjuvad fotoplaadile võrratult tugevamini kui uraan.

Kirjeldatud nähtust ennast, mida edaspidi uuriti eeskätt raadiumiühenditel, nimetati r a d i o a k t i i v s u s e k s. Kogemus näitas, et mingi preparaadi aktiivsus oleneb ainult raadiumisisaldusest temas, aga mitte sugugi sellest, missuguse ühendina ta esineb. Preparaadi aktiivsus ei olene praktiliselt ka mitte sugugi välistingimustest: väga tugev kuumutamine või jahutamine, valguse toime, elekter jne. ei avalda temale vähimatki mõju. Kõik need faktid mõjustasid Rutherford'i ja Soddy't




Joon. 27. Radioaktiivse kiirguse lõhustumine elektriväljas.



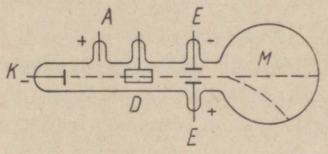

Joon. 28. Radioaktiivse kiirguse lõhustumine magnetiväljas.

1903. a. väljendama arvamust, mis käis risti vastu kehtivaile vaadetele, nimelt, et radioaktiivseid nähtusi kutsub esile raadiumi ja teiste radioaktiivsete ainete a a t o m i t e s p o n t a a n n e l a g u n e m i n e. Nõnda püstitati küsimus aatomite sisemisest ehitusest.

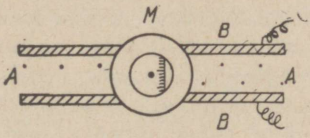
Radioaktiivse kiirguse ligem uurimine näitas, et see osutub keeruliseks. Kui asetada raadiumipreparaat tema kiirtele mitteläbitungitavas pliikapslis, avausega ülespoole, tugevasse elektrivälja (vt. joon. 27), siis selgub, et tema kiirgus lõhustub kolmeks osiseks, nn. a l f a- ($\alpha$-), b e e t a- ($\beta$-) ja g a m m a- ($\gamma$-) kiirteks. Esimesed kalduvad nega-

tiivse pooluse poole; nad osutuvad võrdlemisi suure massiga, positiivse elektriga laetud osakesteks. Teised kalduvad hoopis tugevamini vastassuunda, ligemale positiivsele poolusele; nad on väga väikese massiga, negatiivse elektriga laetud osakesed. Ent $\gamma$-kiired esinevad lainetena, mis meenutavad valguslaineid, on aga hoopis lühema lainepikkusega. Analoogiliselt elektri lõhustavale toimele mõjub radioaktiivsele kiirgusele ka magnetiväli (joon. 28). Kõik kolm liiki kiirgust mõjustavad fotoplaati, kutsuvad esile mõnede ainete helenduse jne.

Juba ammu enne radioaktiivsuse avastamist oli teada, et mitmesugused ained, peamiselt metallid, vabastavad tugeval kuumutamisel kui ka ultravioletsete kiirtega valgustamisel oma pinnalt negatiivset elektrit,




Joon. 29. Seade katoodkiirte uurimiseks.




Joon. 30. Millikan'i seadme skeem.

jäädes ise positiivselt laetuks. Selle elektri loomuse küsimuse lahendas Crookes põhiliselt 1879. a. oma katsetega nn. katoodkiirte alal. Need tekivad elektripurgimise puhul hõrendatud õhuga ruumis (vaakuumis). Joonisel 29 on kujutatud seadis nende uurimiseks. Klaasnõusse, millest on õhk välja pumbatud, on joodetud anood $A$ ja katood $K$. Nendevahelisel purgimisel levivad katoodilt katoodkiired (punktiiriga tähistatud), mis läbivad kaks kitsast pilu diafragmas $D$, kahe metallplaadikese $E$ vahelise ruumi ja saabuvad lõpuks ruumi $M$, kus neid võib kindlaks teha fotoplaadiga või muul teel. Kui plaadikeste $E$ vahele tekitada elektriväli, siis kalduvad kiired oma teelt positiivselt laetud plaadikese suunas (vt. punktiir joonisel 29); see näitab, et nad ise on laetud negatiivse elektriga. Tingimusi (väljatugevus jne.) muutes võib uurida nende kiirte mitmesuguseid omadusi. Selliste katsete najal jõudis Crookes otsusele, et katoodkiired osutuvad väga väikeste negatiivselt laetud osakeste vooluks. See tulemus leidis kinnitust edaspidiste uurimiste kaudu, kusjuures samuti selgus, et kuumutamise või valgustamise tõttu metallidelt levivad osakesed kui ka katoodkiired ja raadiumi $\beta$-kiired osutuvad kõik üheks ja samaks. Neid osakesi nimetati elektroniideks.

Enne katoodkiirte lähemat tundmaõppimist arvati, et elektrihulk võib muutuda pidevalt. Pärast nende kiirtega tutvumist hakkasid arvamused

muutuma vastupidisteks. Juba 1881. a. andis Stoney ligikaudu õige hinnangu kõige väiksema võimaliku elektrihulga kohta. See kõige väiksem laeng — „elektriaatom" — vastab oma suuruselt elektronilaengule. Tänapäeval on üldtunnustatud kujutlus elektri atomistlikust loomusest, mille kohaselt iga elektrilaeng osutub mingiks täiskordseks ühe või teise märgiga elektroni- ($e$) laenguks.

1) Elektronilaengu täpsemad määramised teostas Millikan 1910. kui ka 1917. a. Selleks vaatles ta pihustatud õli kõige väiksemate tilgakeste liikumist elektriväljas. Kui ruumi $A$ (joon. 30) juhtida õhku, mis sisaldab mõõdukal hulgal seesuguseid tilgakesi, siis on võimalik iga tilgakest jälgida skaalaga varustatud mikroskoobi $M$ abil. Kui jätta tilgakesed omaette, raskustungi mõju alla, langevad nad seda kiiremini, mida raskemad nad on. Seepärast on langemiskiirusest võimalik tuletada iga tilgakese kaalu.

Kui nüüd ruumi $A$ juhtida kimp katoodkiiri, siis sadestub osa elektrone tilgakestele ja need saavad seega negatiivse elektrilaengu. Välja puudumisel ei muuda see aga tilgakeste olukorda põhiliselt ja nad jätkavad aeglast vajumist. Kui aga ülemisele plaadikesele $B$ anda küllaldane positiivne ja alumisele negatiivne laeng, siis pole mitte ainult võimalik peatada vajumist, vaid võib panna laetud osakesi isegi ülespidi liikuma.

Mööname, et plaadikeste $B$ vahel mingisuguse teatava välja pinge puhul ei liigu mingi tilgake üles ega alla. See tähendab, et elektrilised jõud tasakaalustavad täpselt tema kaalu. Kui on teada välja pinge ja tilgakese kaal, siis saab arvutada tema laengut.

Teostades palju samataolisi vaatlusi, lähtudes mitmesugustest pingetest ja tilgakeste mõõtmetest, tegi Millikan kindla avastuse, et tilgakese laeng on alati täiskordne mingist väikseimast laengust või on lihtsalt sellega võrdne. See hüppeline laengu muutumine tõestab iseenesest kõige veenvamalt elektri atomistlikku loomust. Üheainsa elektroni liitumine tilgakesega ilmselt tingibki laengu väikseima suuruse, aga kahe, kolme jne. elektroni liitumine vastab selle täiskordsele suurusele. Väikseim vaadeldav laengu suurus ($4{,}80 \cdot 10^{-10}$ absoluutset elektrostaatilist ühikut) vastabki niisiis elektronilaengule. Tema väiksuse kohta saab kujutluse tõigast, et üheamprilise voolu tekitamiseks peab igas sekundis läbi juhtme jooksma 6,3 t r i l j o n i t elektroni.

Metallide kuumutamise ja valgustamise alal sooritatud katsed näitavad, et kergemini eralduvaiks aatomistruktuuri osadeks on just elektronid. Nad on aga laetud negatiivselt, kuna aatom tervena on neutraalne. Järelikult peab elektroni negatiivne laeng aatomis eneses kuidagi kompenseeruma positiivse laenguga.

Esimene aatomimudel, mille esitas Thomson, lähtus kujutlusest, et positiivne laeng on ühtlaselt jaotatud kogu aatomruumalas ja on neutraliseeritud elektronidega; viimased on asetunud teatava korra kohaselt selles „positiivse elektri meres". Juba enne üksikasjalist viimistlust kummutas Rutherford selle mudeli oma töödega.

Tema katsetas $\alpha$-osakestega. Nende mass on umbes neli korda suurem vesiniku aatomi massist (kuna elektronimass on ainult $^1/_{1850}$ osa vesiniku aatomi massist), nende laeng on positiivne ja on absoluutse suuruse järgi võrdne kahekordse elektronilaenguga. Radioaktiivsel lagunemisel suure kiirusega lenduvad $\alpha$-osakesed läbivad võrdlemisi kergesti väga õhukesi metall-lehekesi. Seejuures kaldub osa $\alpha$-osakesi mitmesuguse nurga all, kuna teatav väga tühine osa, umbes 1 osa 8000-st kuni 10 000-st, põrkab peaaegu tagasi.

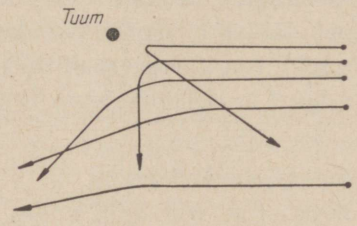
Nende katsete tulemusi, eriti osakeste tagasipõrkamist, on võimatu seletada Thomsoni mudeli vaatekohalt. Tõepoolest võib küll suure kiirusega lendav ja võrdlemisi suurt massi kui ka laengut omav $\alpha$-osake järsku tagasi põrgata ainult sel juhul, kui ta oma teel põrkab vastu takistust, mis omab veel suurema massi ja suure ühte kohta koondunud positiivse laengu. Thomsoni mudeli kohaselt ei või kogu aatomruumalale jaotunud positiivne laeng sääraseid kaldeid mingil juhul anda. Peale selle peab iga $\alpha$-osake oma teel läbi metall-lehekese läbima palju aatomeid, kuna aga järske tagasihüppeid märgatakse ainult üsna harva. Viimane asjaolu sunnib ka arvama, et aatomruumala polegi tihedalt täidetud positiivse laenguga, vaid vastupidi, see on koondunud üsna väikesse ossa aatomi üldruumalast. See positiivselt laetud aatomiosa, tema „tuuma" ruumala sai Rutherfordi katsete alusel umbes järgneva hinnangu: Kui kujutada aatomit suurendatuna maakera mõõtmeteni, siis omaks tema tuum väikese arbuusi mõõtmed. Seepärast ei kaldu valdav enamik $\alpha$-osakesi sirgest teest kõrvale, vaatamata sellele, et igaüks neist läbib mitu tuhat aatomit.

Nagu joonisel 31 näidatud, kalduvad teisale ainult niisugused $\alpha$-osakesed, mis satuvad oma teel aatomituuma vahetusse ligidusse. Tagasi põrkavad seejuures ainult otse tuumale lendavad $\alpha$-osakesed. Nende tagasipõrgete suhtelise hulga arvutus lubabki hinnata aatomituuma mõõtmeid.

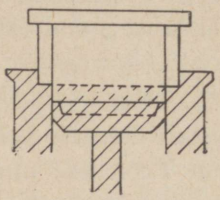
Katsed $\alpha$-osakestega on aga annud veel rohkem. Nad on lubanud hinnata ka mitmesuguste aatomite tuumade positiivse laengu suurust. Tõepoolest on ilmne, et $\alpha$-osakeste kalded on seda suuremad, mida suurem on tuuma positiivne laeng. Katse tulemused ja Rutherfordi arvutused on näidanud, et tuuma laeng on niisama suur kui väikseima elektrilaengu korrutis arvuga, mis vastab u. poolele uuritava elemendi aatomkaalule.

Oma uurimistele toetudes esitas Rutherford 1911. a. uue, nn. „planetaarse" mudeli, sarnastades aatomi päikesesüsteemiga. Selle tsentrumis pidi asetsema väga väike positiivselt laetud tuum, mis sisaldaks eneses peaaegu kogu aatomi massi. Tuuma ümber pidid asetsema elektronid, millede arv olenes tuuma positiivsest laengust. Säärane süsteem võib tasakaa-

lus olla ainult sel juhul, kui elektronid liiguvad, sest muidu langeksid nad tuumale. Sellepärast peavad aatomi elektronid olema u. samasuguses liikumises ümber tuuma nagu planeedid ümber päikese.

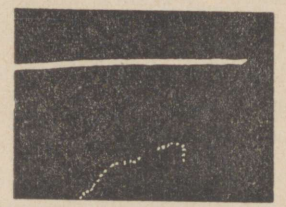



Joon. 31. $\alpha$-osakeste kalded tuuma mõjul.

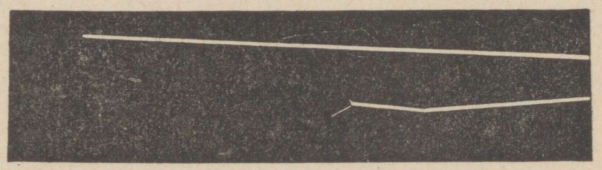


Joon. 32. Wilson'i kambriku skeem.

Rutherfordi kujutluste kehtivus leidis kiiresti hiilgava kinnituse edaspidiste katsete läbi $\alpha$- ja $\beta$-osakestega, millede teid sai teha nähtavaks ja fotograafida Wilsoni poolt 1910. a. avastatud meetodiga. See meetod põhineb asjaolul, et veeauruga küllastatud õhu jahutamisel tekivad udutilgakesed peaaegu ainult kõrvaliste, eriti elektriliselt laetud osakeste ümber. Wilsoni kambrik (joon. 32) ise koosneb klaasseinakestest ja on suletud alt kolviga, mida väljaspoole tõmmates kambrikus leiduv niiske õhk paisumise tõttu teataval määral jahtub. Kui õhk on enne katset tolmust hoolikalt puhastatud, siis ei ole iseenesest udu tekkimist märgata. Hoopis teine on olukord, kui kambrikut läbivad $\alpha$- või $\beta$-osakesed. Need löövad, põrgates teele sattuvate molekulide elektronide vastu, viimaseid välja, mille tagajärjel tekib palju laetud osakesi. Nende ümber kohe tekkivad udutilgakesed näitavad selgesti kogu $\alpha$- või $\beta$-osakeste käidud teed.



Joon. 33. $\alpha$- ja $\beta$-osakeste teelõppude foto.



Joon. 34. Kahe $\alpha$-osakese tee.

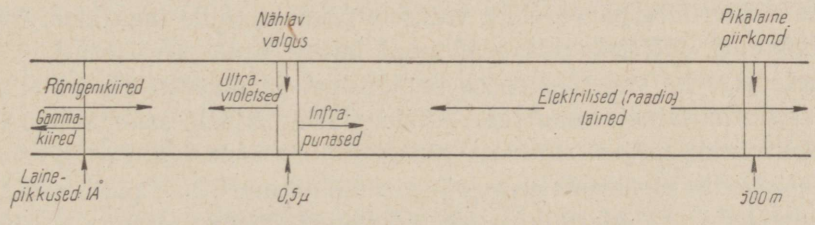
Raske $\alpha$-osakese sirge tee pärast elektroni väljalöömist molekulist ei muutu peaaegu sugugi; suurem kalle võib toimuda ainult siis, kui $\alpha$-osake satub õige ligidale mõne aatomi tuumale. Seevastu kaldub kerge $\beta$-osake,

eriti oma teekonna lõpul, kui ta kiirus on vähenenud, elektrone välja lüües ka ise sirgteelt tunduvalt kõrvale. Joonisel 33 on esitatud momentfoto $\alpha$- ja $\beta$-osakeste tee lõpust Wilsoni meetodi järgi, joonisel 34 aga kahe $\alpha$-osakese tee. Tavaliseks tuleb pidada sirgjoonelist teed, mis lõpeb $\alpha$-osakese kiiruse nii suure langusega, et ta lakkab teele sattuvaist molekulidest elektrone välja löömast. Alumisele joonele (joon. 34) vastavat teed võib fotodel üsna harva kohata. Tema esimesele kõverdumisele vastab lühike $\alpha$-osakese möödumine aatomituumast (joon. 31), teisele — veel ligem põrge vastu teist tuuma.

Selliste fotode alusel tehtud arvutused on näidanud, et $\beta$-osake peab lendama keskmiselt läbi 10 000 aatomi selleks, et ühel neist elektroni välja lüüa. Samuti satub $\alpha$-osake, läbides 500 000 aatomit, ainult kahel või kolmel korral nii ligidale aatomituumale, et see teda tunduvalt kallutab ta sirgelt teelt. See näitab veenvalt, et tuumad ja elektronid täidavad ainult hoopis tühist osa aatomi kogu ruumalast. Ühe kaasaegse tuntud füüsiku (Aston'i) tabava väljenduse järgi „on aatomi struktuur hoopis vähem tihe kui meie päikesesüsteem". Kui oleks võimalik kokku koguda inimese keha kõigi aatomite tuumad, siis kujuneks sellest kogumikust peaaegu nähtamatu terake.

**§ 3. Aatomimudelid.** Aatomi struktuuri mõistmise tunduva edusammuna omas Rutherfordi mudel ühtlasi suure põhimõttelise tähtsuse. Ometi ei olnud seda võimalik kohe täpsustada, sest polnud teada elektronide arv üksikute elementide aatomites ega nende asetus.

Esimese küsimuse lahendasid tööd nn. r ö ö n t g e n i k i i r t e g a. Uurides katoodkiirte omadusi avastas Röntgen 1895. a., et neilt klaastorukese kohtadelt, kuhu satub elektronide vool, lähtub mingisugune uus kiirgus, mis on võimeline toimima fotoplaadile, kergesti läbima klaasi, puitu jne.,



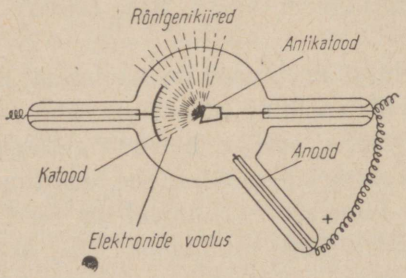

Joon. 35. Elektromagnetiline spekter.

mida aga enamik metalle tugevasti pidurdab. Nende, röntgenikiirte ligem uurimine näitas, et nad on analoogilised nähtava valguse elektromagnetilistele võnkumistele, kuid nende lainepikkused on hoopis lühemad. Elektromagnetilises spektris (joon. 35, võrdsetele lainepikkuste s u h e t e l e

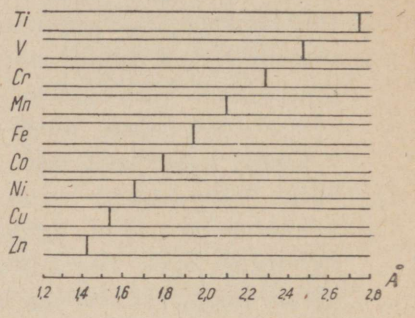
vastavad võrdsed kaugused) asetsevad röntgenikiired ultravioletsete ja raadiumi $\gamma$-kiirte vahel, osalt kattes viimaseid. Suure läbitungivuse tõttu tarvitatakse röntgenikiiri väga palju arstipraktikas, sest nad võimaldavad läbivalgustamise ja fotografeerimise teel elusa organismi siseelundeis avastada mitmesuguseid defekte (luumurde, kasvajaid jne.). Joonisel 36



Joon. 36. Röntgenikiirte abil tehtud ülesvõte.




Joon. 37. Röntgenitoru.



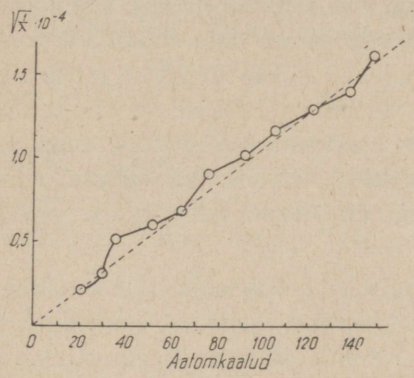

Joon. 38. Röntgenikiirte lainepikkused elementidele Ti kuni Zn.

on esitatud röntgenikiirtega tehtud foto inimese käest ühes võtme ja kääridega selleks, et võrdlevalt näidata, kuidas metallid kiiri pidurdavad. Väga „kõvu" (väikese lainepikkusega ja järelikult suure võnkesagedusega) röntgenikiiri kasutatakse ka metallvalatiste läbivalgustamiseks, et avastada seal tühikuid (õhuvulle): viimaste esinemise korral osutuvad nende kohad fotoplaadil tumedamaiks.

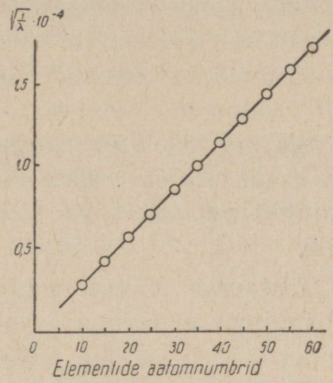
Röntgenikiired tekivad sel teel, et kiiresti lendavad elektronid löövad vastu klaasi koostiselementide aatomeid. Jämeda võrdlusena võib seda kõrvutada kivi löögiga vedeliku vaiksele pinnale, mille tagajärjel tekivad vedelikulained. Mõistagi olenevad need lained peale kivi massi, kiiruse, mõõtmete jne. ka vedeliku enese omadustest ja näiteks vee asendamine õliga tingib ka lainete muutuse. Analoogiliselt sellele saab antud kiirusega elektronide mõjul tekkivate röntgenikiirte iseloom, s. o. lainepikkus ja võnkesagedus olenevaks elemendist, mille aatomi vastu põrkavad lendavad elektronid. Et klaas koosneb mitmetest elementidest, siis koosneb temalt lähtuv kiirguski mitmesuguse pikkusega ja võnkesagedusega lainеist; see asjaolu raskendab nende kasutamist. Sellest hoidumiseks asetatakse röntgenitorusse (joon. 37) katoodi vastu ühesugusest materjalist, nn. antikatood, mille vastu põrgates elektronide vool põhjustab täiesti määratud lainepikkusega röntgenikiirguse tekkimise. Jooniselt 37 selgub,

et üldse võib antikatoodina kasutada ka anoodi ennast, kui ta asetada katoodi vastu. Sel juhul on röntgenitoru ehitus vastavalt lihtsam.

Moseley uuris 1912. a. süstemaatiliselt röntgenikiirte omaduste sõltuvust antikatoodidest, mis olid tehtud mitmesugustest keemilistest elementidest. Eelkõige selgus, et lainepikkused muutuvad küllalt reeglipäraselt,




Joon. 39. Röntgenikiirte lainepikkused ja aatomkaal.




Joon. 40. Röntgenikiirte lainepikkused ja aatomnumber.

nagu seda on näha joonisel 38. Oma mõõtmiste tulemusi läbi töötades avastas Moseley, et ruutjuur lainepikkuste pöördväärtusest (nn. „lainearvudest") osutub ligidaseks aatomkaalu otsesele funktsioonile (vt. joon. 39) ja peaaegu täiesti täpseks otseseks aatomnumbri (s. o. perioodilises süsteemis esineva elemendi järjekorranumbri) funktsiooniks (vt. joon. 40). Teooria kohaselt peaks tekkiva laine pikkus olema seda väiksem (järelikult tema pöördväärtus seda suurem), mida suurem on vastava elemendi aatomituuma laeng. Täiesti lahus Moseley töödest ja lähtudes puhtteoreetilistest arutlustest näitas van der Broek 1912. a., et tuuma positiivse laengu ühikute arv peab võrduma vastava elemendi aatomnumbriga. Rutherfordi katsete tulemused näitasid, et tuuma laeng peab võrduma ligikaudu poole aatomkaaluga. Vähemalt mitte väga raskete aatomite puhul just võrdubki järjekorranumber ligikaudu poole aatomkaaluga. Kõik see kokkuvõetult näitas seda, et *tuuma positiivne laeng võrdub arvuliselt elemendi järjekorranumbriga perioodilises süsteemis.* Ühtlasi määrati sellega kindlaks ka iga aatomi elektronide arv; kui arvestada aatomi neutraalsust, peab see võrduma tuuma positiivse laengu ühikute arvuga.

Mitmesuguste elementide aatomite elektronide arvu kindlaksmääramine võimaldas tõsiselt asuda aatomimudelite koostamise küsimuse lahendamisele. Üldjoontes lahendas selle Bohr juba 1913. a. Keemiliste ülesan-

nete jaoks huvitavaimad mudelid töötasid välja üksteisest olenemata, kuigi samaaegselt, Kossel ja Lewis 1916. a. Kuigi nende koostamisel arvestati tervet rida aatomite mitmesuguseid omadusi, piirdume siin ainult arutluste *keemilise* külje vaatlemisega.

Moseley töödest tuletub, et üle minnes kergetelt aatomitelt raskemaile kasvavad nende tuumade laengud alatasa. Teiselt poolt aga muutuvad perioodiliselt elementide keemilised omadused samal üleminekul (I, § 5). Siit järgneb, et elemendi keemilised omadused ei ole tingitud mitte niivõrd elektronide üldarvust aatomis kui nende suhtelisest asetusest. On see aga nii, siis võib vastupidi, lähtudes elemendi keemilistest omadustest, saada vihjeid elektronide asetuse kohta. Nimelt võib oodata selles mõningat perioodilisust üleminekus kergetelt aatomitelt järjest raskemaile.

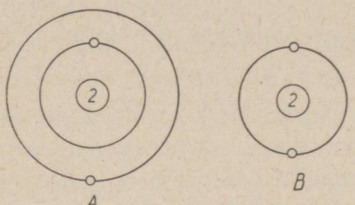
Teatavasti võivad molekulid, nagu näiteks keedusoola omad, sobivates tingimustes laguneda naatriumiks ja klooriks nõnda, et esimene osutub positiivselt laetuks, teine negatiivselt. Nende osakeste ligem uurimine näitab, et iga osakese laeng võrdub elektroni laenguga. Mõlemate laengute päritolu on kõige loomulikum seletada ühe elektroni üleminekuga naatriumi aatomilt kloori aatomile. Keedusoolas on aga nii naatrium kui ka kloor ühevalentsed; niisiis vastab üks valentsiühik ühele ülekantud elektronile. Samataoliselt võib näiteks kahevalentse kaltsiumi puhul oodata kahe elektroni üleminekut. Tõepoolest näitab kogemus, et samasugustes tingimustes saadav kaltsiumiosake omab kaks positiivset laengut. Samuti ka teistel juhtudel ühtib elementide valents üleläinud elektronide arvuga. Ilmselt võivad kõige kergemini üle minna ainult nn. *valentselektronid*, mis asetsevad positiivselt laetud aatomituumast kõige kaugemal.

Kolmandaks põhiliseks tähiseks arutluste teel olid lõpuks väärisgaaside omadustega seotud kaalutlused: asjaolu, et selle rühma elemendid ei reageeri keemiliselt, on nendele omase elektronide struktuuri püsivuse tunnuseks.

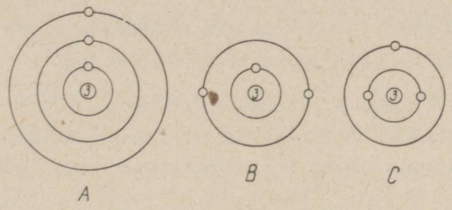
Vesiniku lihtsaima aatomimudeli moodustamine ei tekita raskusi: temas ringleb üks elektron ümber ühe nn. *prootoni*, s. o. ümber tuuma, mis omab ühe positiivse laengu. Järgmisele elemendile, heeliumile, on mõeldavad juba kaks eri mudelit (joon. 41): tema kaks elektroni võivad ringelda orbiitidel, mis asetsevad tuumast kas eri kaugusel ($A$) või ühekaugusel ($B$); viimased on tasapinnalisel joonisel kujutatud ühe ringina. Valiku nende võimaluste vahel saab teha juba heeliumi keemiliste omaduste alusel. Tõepoolest, mudeli $A$ kehtivuse korral ei peaks heeliumi väline elektron tuumaga tugevamini seotud olema kui vesinikuski. Vasta-

valt sellele peaks ta omadustelt olema vesinikutaoline. Ometi on heelium keemiliselt inertne. See näitab, et tema mõlemad elektronid asetsevad ühesugustes tingimustes ja et mõlemad on väga kindlalt tuumaga seotud, mis sunnibki peatuma jääma mudelil *B*.

Järgmine element, liitium, omab juba kolm elektroni. Tema jaoks mõeldavad kolm erinevat mudelit on kujutatud joonisel 42. Liitium on metall, mis oma keemiliste omaduste poolest on väga sarnane naatriumiga ja kõigis oma ühendites on ühevalentne. Mudeli *A* seisukohalt võiks oodata, et liitium võib keemilistes ühendites esineda nii ühe-, kahe- kui ka kolmevalentsena. Mudeli *B* kohaselt peaks ta eeskätt olema kahevalentne, mudeli *C* kohaselt aga ainult ühevalentne. Ilmselt väljendab liitiumi omadusi kõige paremini viimane mudel. Põhimõtteliselt tähtis on asjaolu, et temas säilib heeliumi püsiv konfiguratsioon, mis koosneb




Joon. 41. Heeliumiaatomi võimalikud mudelid.




Joon. 42. Liitiumiaatomi võimalikud mudelid.

kahest elektronist e s i m e s e s kihis tuuma ümber.

Element aatomnumbriga 4, berüllium, on alati ja eranditult kahevalentne. See näitab, et temas osutuvad valentseteks ainult kaks elektroni, kusjuures mõlemad asetsevad ühesugustes tingimustes. Ilmne on, et ka berülliumis säilib püsiv heeliumi kaksik, kuna kaks ülejäävat elektroni asetsevad järgmises kihis (sfääris).

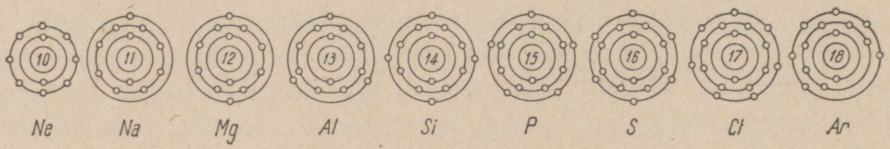
Element nr. 5, boor, on kolmevalentne. Niisiis on tema mudel konstrueeritud analoogiliselt berülliumi mudelile, ainult selle vahega, et tuumast arvates teises kihis sisaldub juba kolm elektroni.

Kuues element, süsinik, on neljavalentne ja tema elektronide asetus on järgmine: kaks esimeses kihis ja neli teises. Aatomstruktuuri arengu üldsuund on juba nähtav: kuna esimeses kihis püsib heeliumi kaksik, täitub teine kiht järjest elektronidega. See teise kihi täitmine jätkub nähtavasti niikaua, kuni jõutakse elektronide arvuni, mis vastab kihi maksimaalsele püsivusele. Siis aga peaksime saama väärisgaasi aatomi.

Vaadeldes süsteemis süsinikule järgnevaid elemente, leiame, et lämmastik (elektrone 2 ja 5), hapnik (2 ja 6) ja fluor (2 ja 7) on keemi-

liselt aktiivsed. Alles kümnes element, neon, struktuuriga 2 ja 8, osutub analoogiliselt heeliumile väärisgaasiks. Siit võime järeldada, et t e i n e elektronkiht muutub püsikindlaks oma kaheksaelektronilises koosseisus.

Edasi minnes leiame, et element nr. 11, naatrium, on ühevalentne, järgmine, magneesium, kahevalentne jne. Et teine elektronkiht täitub juba neonis, siis nende järgnevate elementide valentselektronid asetsevad

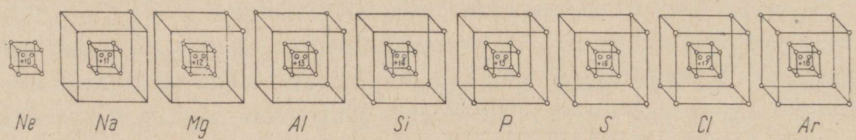



Joon. 43. Kosseli aatomimudelid.

k o l m a n d a s kihis (sfääris). Elementide elektronimudelid neonist kuni argonini on esitatud joonisel 43.

*Katse 1.* O s a k e s t e p ü s i v a d k o n f i g u r a t s i o o n i d. Et elektronid on laetud ühenimeliselt, siis nende orbiidi asendi aatomis määravad samaaegselt nende aatomite tõmbumine tuuma külge ja nende vastastikune tõukumine. Seda asjaolu, et samataolistes süsteemides oleneb kõige püsikindlam konfiguratsioon seaduspäraselt osakeste arvust, illustreeritakse näitlikult alamalesitataval katsel.

Kui magnetiseerida terasnõelakesed, pista nad korkidesse, ühepoolsete poolustega (näiteks negatiivsetega) üles, ja siis panna nad ujuma suurde veega nõusse, siis eemalduvad nad vastastikuse tõukumise tõttu üksteisest eri suundades. Kui nüüd vedeliku pinnale ligindada tugev vastupidise (näiteks positiivse) poolusega magnet, siis tõmbuvad kõik nõelakesed tema poole. Seejuures ei koondu nad vastastikuse tõukumise tõttu mitte tihedasse salka, vaid moodustavad, olenevalt nõelakeste arvust, teatava figuuri: kaks nõelakest rivistuvad teatavale kaugusele teineteisest, kolm moodustavad kolmnurga, neli ruudu jne. Eriti huvitav on, et edasisel nõelakeste arvu suurendamisel hakkavad struktuurid korduma: üheksa nõelakest moodustavad seitsenurga, mille keskel asetseb kaksik, kümme — seitsenurga, mille keskel asetseb kolmnurk, jne.




Joon. 44. Lewis'i aatomimudelid.

Joon. 43 mudelid on valmistanud Kossel. Lewis'i mudelid erinevad peamiselt selle poolest, et nad püüavad elektronide (õigemini nende orbiitide raskuskeskpunktide) ruumilist asetust varjustada, lähtudes aa-

tomi kuubilise vormi kujutlusest. Elementide jaoks neonist kuni argonini on need näidatud joonisel 44.

Et keemiliste ühendite struktuure väljendada aatomite kuubiliste mudelitega on puhtgraafiliselt seisukohalt tülikas, siis tarvitab Lewis selleks alamalesitatud lihtsustatud kujutusviisi, kusjuures näidatakse ainult elektronide hulk väliskihis:

:Ne: Na Mg Al Si P S .Cl: :Ar:

Iseenesest mõista peegeldavad nii Kosseli kui ka Lewis'i mudelid aatomite ehitust ainult väga skemaatiliselt. Tõeliselt on aatomi ruumiline ehitus palju keerulisem: elektronid liiguvad temas mitmesuguseid elliptilisi ja ringilisi orbiite mööda, kusjuures ka orbiidid ise ruumis ühest kohast teise siirduvad. Kuigi nende ehitusdetailide teadmine on vajalik mitmeteks füüsikalisteks uurimisteks, ometi pole nende kasutamine keemias seni kuigi laialt juurdunud. Vastupidi, just esimene aste aatomstruktuuri tundmisest — elektronide kihitine jaotumine — omab põhjapaneva tähtsuse keemiliste omaduste ja protsesside mõistmiseks. Et sellelt vaatekohalt ei erine Kosseli ja Lewis'i mudelid põhimõtteliselt üksteisest, siis kasutame edaspidi mõlemaid.

§ 4. **Valentsside.** Keemiliste ühendite kujunemist põhjustavate jõudude loomuse küsimus tekkis juba tänapäeva teadusliku keemia künnisel. Ometi ei suudetud tol ajal sellele kuigi rahuldavat lahendust anda.

1) Esimeseks katseks seda selgitada oli Berthollet' teooria, mis samastas keemilisi tunge raskustungidega. Selle teooria kohaselt peavad aatomid üksteist seda tugevamini ligi tõmbama, mida suuremad on nende massid. Ühes sellega leidis põhimõttelise eituse mitmesuguste elementide vastastikuse toime e r i p ä r a s u s.

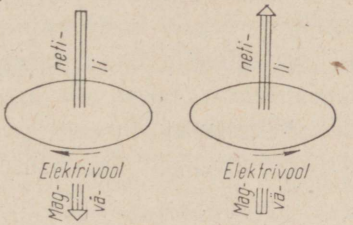
Seda eripärasust jaatas elektrokeemiline teooria, mida esmakordselt mainis Davy, mille aga üksikasjaliselt viimistles Berzelius. Selle teooria kohaselt omab iga aatom kaks vastassuunaliselt laetud poolust — negatiivse ja positiivse. Metalloidide puhul on tugevas ülekaalus esimene, metallide puhul teine. Nõnda jagas elektrokeemiline teooria kõik elemendid kahte teravalt piiristatud rühma, kusjuures üksteisega ühineda võivad ainult vastassuunalise elektrilise loomusega aatomid.

Elektrokeemiline teooria kummutati omakorda, kui täiesti kindlalt selgitati, et ka ühe ja sama rühma elemendid võivad üksteisega ühineda. Elektrokeemilise teooria eitamine oli niivõrd järsk, et real järgnevail aastail keeldus teadus üldse puudutamast keemilise toime küsimust ja piirdus ainult katsetulemuste vormilise käsitlusega. Säärasel lähtebaasil sirgunud valentsiteooria lubas põhimõtteliselt võimaluse sideme tekkimiseks i g a s u g u s t e aatomite vahel, kuid arvestas seda, et tegelikult ühed ele-

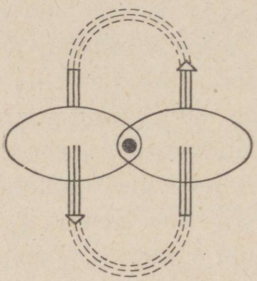
mendid üksteisega ühinevad, teised aga mitte. Ühes sellega tunnustas ta keemilise toime eripärasust, kuid ei annud sellele seda absoluutset iseloomu, mida talle omistas elektrokeemiline teooria.

Tänu meie teadmiste arengule aatomite ehitusest võime nüüd enam ligineda keemilise toime loomusele ja selle põhjustele. Seejuures on vaja muidugi silmas pidada, et „inimlik põhjuste ja tagajärgede mõistmine lihtsustab teataval määral alati loodusnähtuste objektiivset seost, mida ta peegeldab ainult ligikaudu, kunstlikult isoleerides mõningaid külgi ühtsest maailmaprotsessist" (L e n i n).

Nagu elementaarfüüsikast teada, tekitab suletud ringi mööda kulgev elektrivool magnetivälja, mis on suunatud „parema käe kruvi reegli järgi" (joon. 45). Täiesti analoogiliselt toimib ka oma orbiiti mööda ringlev elektron. Selle kõrval toimub ka ta pöörlemine oma telje ümber — nn. elektroni s p i n n. Et elektron ei ole matemaatiline punkt, vaid omab




Joon. 45. Parema käe kruvi reegel.



Joon. 46. Magnetiväljade liitumine heeliumi aatomis.

teatud (kuigi väga väikesi) mõõtmeid, siis tekitab tema pöörlemine enese ümber jällegi magnetivälja. Iga elektroniorbiit aatomis osutub seega üsna väikeseks magnetiks.

Kaks omaette magnetit tõmbavad teineteist ligi oma vastasnimeliste poolustega, kusjuures nende väljad liituvad teineteisega. Selleks, et seda süsteemi uuesti lahutada, kulub teatav hulk tööd. Magnetivälja liitumise tõttu muutub see süsteem järelikult püsivamaks.

Seesama peab toimuma ka elektroniorbiitidega. Näiteks heeliumi puhul saame magnetiväljade koosmõju skeemi, mida kujutab joon. 46. Keerulisemate aatomite puhul peab rõhuv enamik elektroniorbiite ka samataoliselt paariviisi suletud olema. Lähtudes väärisgaaside aatomstruktuuride erilisest püsivusest, tuleb arvata, et nendes on k õ i k orbiidid kindlalt p a a r d u n u d.

Oma struktuuris mittepaardunud elektrone sisaldava kahe aatomi küllaldasel liginemisel teineteisele astub nimetatud elektronide magneti-

väljade vahel tegevusse vastastikune tõmbejõud. Selle tagajärjel liginevad mõlemad aatomid veel enam teineteisele ja toimub väljade sulgumine elektronipaari tekkides. Selles seisabki Lewis'i (1923. a.) järgi aatomitevaheliste valentssidemete tekkimise põhituum.

Elektronipaari valentssideme tekkimisest võtab kummastki ühinevast aatomist osa üks elektron. Seepärast on elemendi valents *ühes* või *teises ühendis* määratud nende elektronipaaride tekkest osavõtvate elektronide arvuga tema aatomis. Ühes sellega võrdub elemendi *maksimaalselt võimalik* valents tema aatomis leiduvate mittepaardunud (või mitte tugevasti paardunud) elektronide üldarvuga. Tavaliselt on see arv sama, mis on selle perioodilise süsteemi rühma number, kuhu antud element kuulub.

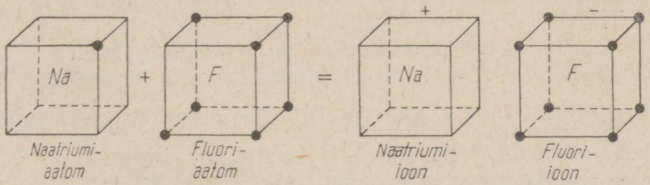
Kujunemisprotsessi ennast, näiteks molekulide NaF ja $F_2$ oma, võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: = Na:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \quad \text{ja} \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: = :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Siit on näha, et tavalistes struktuurvalemites vastab igale valentssidemele (kriipsukesele) üks elektronide paar.

Põhimõttelise tähtsuse omab küsimus nende paaride asetuse kohta ühinevate aatomite tuumade suhtes. Siin on võimalikud kaks olulist erinevat juhtu: paardunud elektronide orbiidid võivad kas täielikult kuuluda *ühele* tuumale või nii või teisiti seotud olla *mõlemate* tuumadega.

Esimene juhtum esineb siis, kui üks aatomeist tekkinud valentssideme elektronipaari teisest hoopis tugevamini ligi tõmbab. Täielikul viimase ületõmbamisel ühineb ühe aatomiga ilmselt üks elektron, kuna teine temast eemale jääb. Mõlemad aatomid saavutavad sellega liialise elektrilaengu. Niisuguseid *elektriliselt laetud osakesi*, *mis*




Joon. 47. NaF tekkimise skeem Lewis'i järgi.

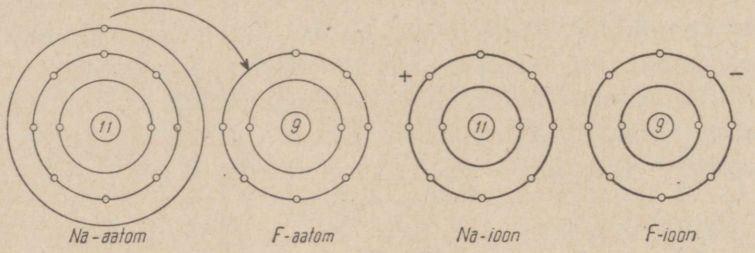
*tekivad aatomitest* (või *aatomirühmadest*) *elektronide lahkumise või liitumise tagajärjel*, nimetatakse *ioonideks*. Nimelt nõnda kujuneb ka NaF (joon. 47) molekul,

milles peale reaktsiooni naatrium osutub laetuks positiivselt, fluor aga negatiivselt.

Tänu sellele, et ioonid omavad vastasnimelisi laenguid, tõmbuvad nad üksteise külge. Ometi jäävad nad teatavasse ligidusse tõmbudes üksteisest niisugusesse kaugusse, kus tõmbumine tasakaalustub tõukumisega liginevate elektronkihtide vahel. Nõnda koosneb NaF molekul üksteise külge tõmbunud vastassuunaliselt laetud ioonidest. Elektronipaari täielikul ületõmbamisel ühelt aatomilt teisele ja järgneval tekkinud ioonide liitumisel kujunevat valentssidet nimetatakse *iooniliseks sidemeks* (ka heteropolaarseks, elektrovalentseks sidemeks). Ioonilist tüüpi sidemete kaudu toimub ühinemine siis, kui reageerivad aatomid omavad teravalt vastassuunalise iseloomu.

Ioonilise sideme formaalsemal käsitusel (Kosseli järgi) võib teda pidada elektroni *lihtsaks üleminekuks* ühelt aatomilt teisele. See arutlusviis osutub oma lihtsuse tõttu paljudel juhtudel sobivaks. Tema kaudu jõuame ilmselt samadele lõpptulemustele kui ülalesitatugi abil. NaF molekuli tekkimise skeem Kosseli järgi on kujutatud joonisel 48.

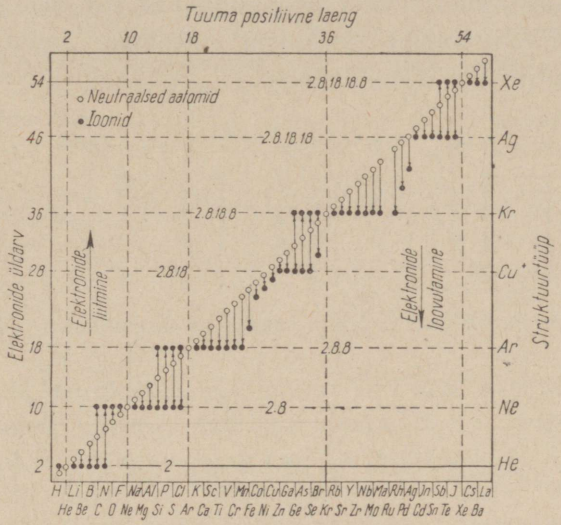
Kosseli vaate kohaselt on keemilise toime põhjuseks aatomite püüe saavutada püsivamaid elektronkonfiguratsioone; see väljendub elektronide lahkumises või liitumises, nii või teisiti laetud ioonide tekkimises. Vaa-




Joon. 48. NaF tekkimise skeem Kosseli järgi.

deldes mitmesuguste elementide ühendeid nende maksimaalsete valentside puhul, saab Kossel joonisel 49 kujutatud skeemi, mis näitab, et mõningate elektronstruktuuride tekkimine on eelistatud teistele. Sellisteks eelisstruktuurideks osutuvad eelkõige väärisgaaside struktuurid ja siis niisugused, millede väliskihis on 18 elektroni. Nendele ligineda taotlevadki mitmesugused aatomid elektronide liitmise või eemaldamise teel, nagu selgub jooniselt 49. Nõnda näiteks NaF tekkimisel saavutavad nii naatrium kui ka fluor neoni elektronkonfiguratsiooni.

Joonis 43 elektroniskeemide vaatlusest tuletub, et Na, Mg ja Al peavad kergemini üle minema neoni struktuurile, P, S ja Cl aga nendele ligemale argoni struktuurile. Kolm esimest elementi on iseloomustatavad




Joon. 49. Püsivaimad elektronkonfiguratsioonid.

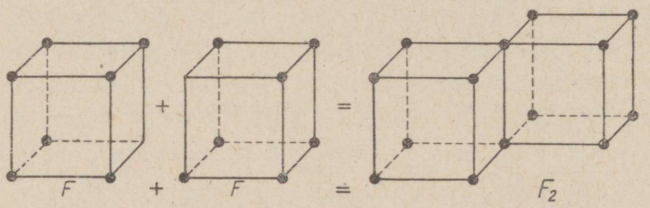
tavaliselt metallidena, teised metalloididena. Seda tulemust üldistades võib öelda, et keemiliselt vaatekohalt nimetatakse *metallideks* elemente, mis reaktsioonil kalduvad enamasti elektrone *loovutama*, *metalloididekseks* aga neid, mis kalduvad elektrone *liitma*. Ometi teame, et olenevalt tingimustest võivad mõned elemendid kas elektrone vabastada või neid liita. Siit järeldub, et metallid ei eraldu metalloididest teravapiiriliselt ja jaotus ise ainult rõhutab teatavate aatomite *eelistatud tendentsi*, ei ole aga absoluutne.

Enamiku väärisgaaside välise *okteti* ja 18-elektronilise kihi kõrval osutub paljudel juhtudel väga püsivaks heeliumi struktuurile vastav väline *elektronkaksik*. Näiteks on $SO_3$-s väävlilt hapnikule tõmmatud kõik kuus elektroni, $SO_2$-s aga ainult neli. Mõlemad hapendid on püsivad. Samataolise ehitusega ühendid on teada ka paljude teiste elementide puhul ja kõik nad on tavaliselt enam või vähem püsivad.

Kosseli kujutiste põhiväärtus seisab nende lihtsuses ja näitlikkuses, põhipuudus aga nende piiratud rakendatavuses. Tõepoolest on kõik orgaanilised ja paljud anorgaanilised ühendid ehitatud mitte-iooniliselt ja selle-

pärast ei ole Kosseli kujutised kooskõlas katseliste tulemustega. Aga Lewis'i põhi-idee elektronipaaride algse tekkimise kohta haarab ühiselt kõige mitmekesisemaid valentssideme juhtumeid.

Ilmselt ei toimu *ühesuguste* aatomite üksteisega ühinemisel tekkivate valentssidemete elektronipaaride ühekülgset ületõmmet. Iga paar näib järelikult ühtlaselt kuuluvat mõlemale aatomile, nagu seda võib $F_2$ molekuli suhtes näha joonisel 50. Nende elektronide orbiidid on




Joon. 50. Fluori molekuli tekkimise skeem Lewis'i järgi.

seejuures seotud *mõlemate* tuumadega. Seepärast peab näiteks vesiniku molekuli struktuur ligikaudu vastama skeemile joonisel 51. *Võrdsel määral* mõlematele ühinevatele aatomitele kuuluvate ühiste elektronipaaride kaudu teostuv keemiline seos omab nimetuse *mittepolaarne* (ka homöopolaarne, koovalentne). Selle tüübi kohaselt ühinevad tavaliselt identsed või keemilise iseloomu poolest üksteisega väga sarnased aatomid.



Joon. 51. Vesiniku molekuli mudel.

Na : F — *looniline side*

H : F — *polaarne side*

F : F — *mittepolaarne side*

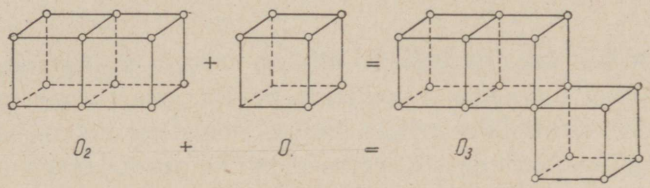
Joon. 52. Valentssideme mitmesuguste tüüpide skeem.

Lõpuks on täiesti võimalik ka niisugune juhtum, kus mõlemad ühinevad aatomid teineteisest oma keemiliselt loomuselt tunduvalt erinevad, kuid ometi ei osutu nii teravalt vastaspoolseiks nagu fluor ja naatrium. Sellekohaseks näiteks olgu fluori ühend vesinikuga, mille metallilised omadused avalduvad võrratult nõrgemini kui naatriumil. Selle tõttu ei tõmbu valentssidet tekitav elektronipaar fluori (s. o. metalloidsema elemendi) külge kaugeltki mitte nii tugevasti kui fluori ja naatriumi vahelisel reaktsioonil. Antud juhtum on järelikult kahe ülalvaadeldu vahepealne, nagu nähtub jooniselt 52.

Valentssideme kolmas põhitüüp on *polaarne* side, mida iseloomustab see, et üks ühinevaist aatomeist on elektronipaari enam või vähem

ühekülgselt enese külge tõmmanud, aga siiski mitte niipalju, et tekiksid iseseisvad ioonid. Tema elektroniorbiidid jäävad seosesse mõlema tuumaga. Jooniselt 52 on näha, et iooniline kui ka mittepolaarne seos on õieti ainult polaarse seose äärmised juhud.

2) Äsja vaadeldud kujutlustega on väliselt sarnane nn. koordinatiivne side (Lewis ja Sidgwick). Tema karakteerseks iseärasuseks on see, et mõlemad keemilist sidet kujundavad elektronid kuuluvad esialgu ainult ühele ühinevaist aatomeist („doonorile"), kuna teine („aktseptor") lihtsalt liitub juba valmis elektronipaarile, täiendades sel kombel oma välist elektronstruktuuri püsivamaks konfiguratsiooniks. Näiteks võib osooni molekuli tekkimist sellelt seisukohalt kujutada skeemiga joonisel 53. Antud juhul on doonoriks hapniku molekul, aktseptoriks tema aatom.




Joon. 53. Osooni molekuli tekkimine Lewis-Sidgwick'i järgi.

Et koordinatiivse (teisiti — poolpolaarse) sideme tüüpi ühendi tekkimisel tõmbub elektronipaar doonorilt *D* teataval määral aktseptori *A* poole, siis peab doonor selle tulemusena omama liialise positiivse, aktseptor liialise negatiivse laengu. Valemite koostamisel väljendatakse seda emmal-kummal järgmisel teel:

$$D \overset{+}{\text{—}} A \quad \text{või} \quad D \overset{+}{\text{—}} \rightarrow A$$

Näiteks osooni molekuli tähistame järgmiselt:

$$O_2 \overset{+}{\text{—}} O \quad \text{või} \quad O_2 \overset{+}{\text{—}} \rightarrow O$$

Koordinatiivse sideme teooria põhimõtteliseks puuduseks on see, et ta kujutab enesest puhtvormilist skeemi, mis mõningal juhul on sobiv keemiliste tulemuste näitlikuks tõlgendamiseks, ei anna aga midagi nende teaduslikuks selgitamiseks. Tõepoolest osutub see teooria, ilma et põhjust oleks „doonorite" ja „aktseptorite" individuaalseid omapärasusi alahinnata, sedaviisi juba ette võimetuks selgitama ühtedel juhtudel keemilise toime põhjuste olemasolu ja teistel juhtudel nende puudumist.

§ 5. **Lihtsaimate molekulide tüüpe.** Kahe isesuguste sidemetüüpidega aatomi ühinemisel tekivad vastavad kaheaatomiliste molekulide mitmesugused struktuurid, millede skeemid on kujutatud joonisel 54. Et iooniline kui ka mittepolaarne tüüp on ainult polaarse äärmisteks juhtudeks, siis edaspidistes arutlustes lähtumegi just sellest.

Iseloomulik polaarsele molekulile (näit. fluorvesiniku molekulile) on ebaühtlane elektriliste laengute jaotus temas. Selle tõttu, et siduv elektronipaar tõmbub fluori poole, omab molekuli osa, milles sisaldub fluor, teatava liia negatiivset laengut, teine osa aga, milles leidub vesinik — positiivset. Samale kujutlusele võib ligineda ka teisest, üldisemast vaatekohast. Iga molekul sisaldab eneses osakesi, mis on laetud negatiivselt




Joon. 54. Molekulide mitmesuguseid tüüpe.

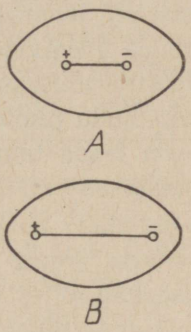
(elektronid), kui ka niisuguseid, mis on laetud positiivselt (aatomituumad). Iga tüüpi osakesele võime leida punkti, mis on otsekui tema „raskuskeskpunkt" elektrilises mõttes. Sellise elektrilise raskuspunkti olek sõltub nähtavasti osakeste eneste asetusest kui ka nende laengu suurusest. Kui teataval äärmisel juhul kõigi positiivselt laetud osakeste elektriline raskuskeskpunkt ühtib kõigi negatiivsete omaga, siis on kogu molekulile iseloomulik elektrilise laengu ühtlane jaotus, s. t. ta on mittepolaarne. Kui elektrilised keskpunktid aga ei ühti, siis on meil tegemist polaarse molekuliga. Teisel äärmisel juhul — keskpunktide väga teraval lahkuminekul — kuulub molekuli ehitus ioonilisse tüüpi. Seesugune küsimuse käsitlus võimaldab polaarsusest kõnelda mitte ainult kaheaatomiliste, vaid ka hulga-aatomiliste molekulide puhul.

Mõistagi on mitmesugustes molekulides vastassuunaliste laengute elektrilise raskuskeskpunktide kaugused üksteisest mitmesugused. Sellega seoses on nende molekulide polaarsuski mitmesugune. Me võime seda kvantitatiivselt iseloomustada nn. dipooli mõiste kaudu, mis tähendab kahe vastassuunalise, teineteisest teataval kaugusel asetseva elektrilise laengu süsteemi. Seejuures võetakse mõlema laengu suurus võrdsena elektri elementaarse hulgaga, s. o. elektroni laenguga. Mõlematevaheline kaugus, s. o. dipooli pikkus iseloomustabki molekuli polaarsust. Joonisel 55 on skemaatiliselt kujutatuist molekul *B* ilmselt polaarsem. Molekuli dipoolide pikkuste määramiseks on olemas mitmeid eksperimentaalseid meetodeid. Arvuliselt võrduvad need suurused harilikult ångströmi murdosaga.

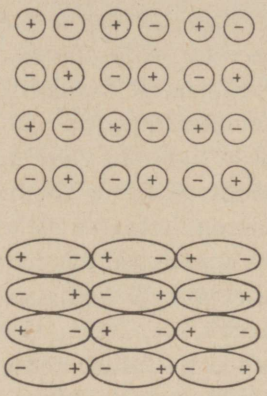
1) Molekuli polaarsust iseloomustatakse tihti mitte otseselt pikkusega ($l$), vaid nn. dipoolmomendiga ($\mu$), mis on dipooli pikkuse korrutis elementaarse elektrilise

laengu suurusega; viimane võrdub $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ abs. elektrostaatilise ühikuga. Teades dipoolmomenti (tavaliselt on ta määratav katseliselt), võib kergesti arvutada tema pikkuse (cm-tes) . Nõnda näiteks on vee molekuli $\mu = 1{,}86 \cdot 10^{-18}$. Siit saadakse $l = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-18}}{4{,}80 \cdot 10^{-10}} = 0{,}39 \cdot 10^{-8}$ cm $= 0{,}39$ Å.

Kaheaatomilise molekuli, s. o. lihtsaima juhu puhul iseloomustab üks või teine selle molekuli polaarsus tavaliselt ka molekuli moodustavate aatomite vahelise valentssideme tüüpi. Antud juhul võib molekuli polaarsust jämedajooneliselt hinnata, lähtudes vaadeldava ühendi sulamis- või keemistemperatuurist: iooniliste molekulidega ained omavad väga kõrgeid sula-




Joon. 55. Erineva polaarsusega molekule.



Joon. 56. Tahke aine kõige lihtsamaid struktuure.

mis- ja keemistäppe, mittepolaarse sideme tüüpi aga — väga madalaid; polaarse sideme tüüpi ühendid omavad aga vahepealse suurusega konstante, mis tavaliselt siiski asetsevad suuremas ligiduses mittepolaarsete molekulide konstantidele.

Nõnda omavad ülalvaadeldud ained järgmisi konstante:

| | NaF | HF | FF |
|---|---|---|---|
| Sulamistemperatuur | 988° | —83° | —223° |
| Keemistemperatuur | 1705° | +20° | —187° |

2) Nende teravate lahkuminekute põhjusi on kerge mõista. Tahkele ainele on omane teatav korrapärane osakeste asetus, mille lihtsaim juhtum iooniliste ja polaarsete molekulide jaoks on kujutatud joonisel 56. Aine sulab siis, kui tema osakeste kineetiline energia ületab nende vastastikuse külgetõmbejõu, mis tingibki teatava korrapärasuse osakeste asetuses. Mida suurem on külgetõmbejõud, seda kõrgemale temperatuurile tuleb siis ka ainet tema sulatamiseks kuumutada. Ent elektrostaatika

näitab, et ioonidevahelised tõmbejõud olenevad kauguse ruudust (s. t. muutuvad Coulomb'i seaduse järgi), kuna need dipoolide puhul muutuvad proportsionaalselt neljandale astmele. Naaberdipoolide kaugus üksteisest ei või aga tunduvalt vähem olla ioonidevahelistest kaugustest. Siit järeldub, et dipoolidevahelised külgetõmbejõud toimivad tunduvalt nõrgemini, s. o. polaarsetest molekulidest koosnevad ained peavad sulama hoopis madalamal temperatuuril kui ioonidest koosnevad. Üldiselt on samataoline arutlus üldjoontes kohaldatav ka keemistemperatuuridele.

Keerulisemail juhtudel tuleb tervikliku molekuli iseloom juba tingimata eraldada üksikute sidemete iseloomust. Esimese suhtes on otsustava tähtsusega tavaliselt ioonide olemasolu või puudumine. Kui aine on ioonilise ehitusega, siis ta on sulavuse ja lenduvuse suhtes analoogiline aineile, mis koosnevad kõige lihtsamaist ioonilistest molekulidest; vastupidisel juhul ta on analoogiline neile aineile, mis koosnevad kõige lihtsamaist polaarseist või mittepolaarseist molekulidest. Nii ei oma näiteks $SO_3$ ioonilisi sidemeid ja tema sulamistäpp on $+17^0$. $Na_2SO_4$-l seevastu on ioonilised sidemed naatriumi ja hapniku vahel ja see sool sulab alles $884^0$ temperatuuril. Keerulise ühendi üksikute sidemete iseloomu võib umbkaudu hinnata samuti kui kaheaatomilistegi molekulide puhul, kui aga on teada tema koostise elementide omadused ja nende aatomite omavaheline asetus.

Nagu selgub ülalesitatust, võimaldavad aatomimudelid terve rea nähtusi ja protsesse süstematiseerida ja kujukalt esitada. Nende praktiline rakendatavus keemilise materjali selgitamiseks ise näitab, et nende aluseks on õiged kujutlused. Ometi on nende rakendatavus teataval määral piiratud; see on tingitud tänapäeva mudelite põhimõttelisest puudulikkusest — sellest, et nad on täielikult rajatud mehhaanikaseadustele ja elektrit käsitlevatele õpetustele. Selle tõttu ei haara sellised mudelid ega võigi kunagi haarata k o g u keemilist materjali ega selgitada seda t ä i e l i k u l t, kuigi annavad nüüd ja edaspidi õige väärtuslikke ja näitlikke juhendeid üksikute väga tähtsate küsimuste kohta. „Iga liikumine sisaldab eneses mehhaanilist liikumist ja mateeria suurte või pisimate osade ümberasetust; neid mehhaanilisi liikumisi tundma õppida osutub teaduse e s i m e s e k s ülesandeks, aga ainult esimeseks ülesandeks. See mehhaaniline liikumine aga mitte sugugi ei ammuta liikumist kogu ulatuses. Liikumine üldse pole mitte lihtne ümberasetus, mitte lihtne kohavahetus, vaid ülemehhaanilistel aladel osutub ta ka kvaliteedi muutuseks" (E n g e l s). Üks sellise ülemehhaanilise alana esineb keemia. Just sellepärast ei ole teda võimalik terviklikult liita elektrit ja mehhaanikat käsitlevate õpetustega.

# IV. Vesinik. Vesi.

§ 1. **Vesinik.** Vesinik *) on üks kõige enam levinud elemente — tema üldhulk moodustab kaalu järgi u. 1% kolmest maakera koore (atmosfääri ehk õhkkonna, hüdrosfääri ehk vesikonna ja litosfääri ehk kivikonna) kihist, mis ümberarvutatult aatomprotsendile annab arvu 15,6.

Selle elemendi põhimass esineb seotud olekus — mitmesuguste ühendite näol. Nii sisaldab vesi teda kaalu järgi u. 11%, savi u. 1,5% jne. Ühendeina süsinikuga kuulub vesinik maaõli, mitmesuguste looduslikkude gaaside ja kõigi elusate organismide koostisse. Spektroskoobi abil on teda avastatud päikesel ja tähtedel.

Vaba vesinikku sisaldavad tavaliselt vulkaanilised gaasid. Looduses tekib ta ka mõningate orgaaniliste jätete lagunemisel. Vähesel hulgal eraldub teda süsihappe kõrval rohelistest taimedest. Alatine vaba vesiniku olemasolu atmosfääri madalamates kihtides pole usutavalt tõestatud. Kui need sisaldavadki vaba vesinikku, siis ainult vähem kui 0,0001%-listes hulkades (Goldschmidt, 1933. a.).

1) Vesinikku tundis juba Paracelsus, kes sai teda raua toimel väävelhappesse. Tema elementaarse loomuse on siiski kindlaks määranud alles Cavendish 1766. a.

Vesinikku võib saada mitmesugusel teel. Lihtsaim viis on vee lagundamine mõningate metallide toimel, kusjuures vesiniku kõrval tekib vastava metalli hüdroksüüd. Nii reageerib veega juba tavalisel temperatuuril väga tormiliselt naatrium, natuke vähem energiliselt kaltsium. Veega soojendamisel tõrjub vesinikku välja magneesium, kuumutamisel veeauruga tsink, veel suurema tugevusega kuumutamisel raud.

Märksa energilisemalt toimivad nendesse metallidesse lahjendatud happed: naatrium ja kaltsium reageerivad plahvatusega, magneesium üsna tormiliselt, tsink ja raud natuke aeglasemalt. Kõigil juhtudel eraldub vesinik ja tekib vastav sool.

Zn toime lahjendatud soolhappesse (1 : 2) või väävelhappesse (1 : 10) esinebki tavalise meetodina laboratoorselt vesiniku saamiseks. Suuremalt

*) Vesiniku keemiline märk on H, mida hääldatakse harilikult „haa".

osalt teostatakse sellekohane reaktsioon nn. Kipp'i aparaadis (joon. 58). Viimase puudumisel võib kasutada harilikku kolbi pika, peaaegu põhjani ulatuva lehtriga (joon. 10).

***Katse 1.*** Vee lagundamine naatriumiga. Väike tükike naatriumi (mõõdult vähem herneterast) visatakse veevanni, kaetakse käepideme külge kinnitatud traatvõrguga ja juhitakse veega täidetud silindri alla. Peale silindri täitmist gaasiga viiakse ta tule juurde — vesinik põleb peaaegu värvuseta leegiga.

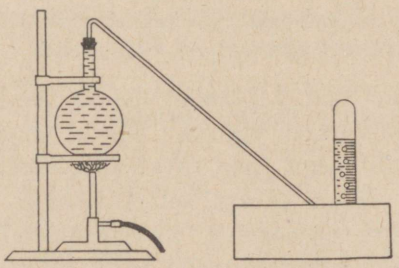
***Katse 2.*** Reaktsiooni soojus. Vee lagundamisel naatriumi toimel eraldub suur hulk soojust:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + 88 \text{ kcal}$$

Kui takistada soojuse hajumist, pannes naatriumi reageerima ühel kohal, siis toimub nii tugev kuumumine, et eralduv vesinik plahvatab põlema. Vee peale visatakse tükike filterpaberit ja selle peale üsna väike tükike naatriumi — viimane plahvatab ja põleb kollase leegiga. Tarvis silmas pidada, et põlev kerake reaktsiooni lõpu eel purskub tavaliselt laiali. Seepärast ei tohi reaktsiooninõule väga ligidal viibida.

***Katse 3.*** Vee lagundamine kaltsiumiga. Katse sooritatakse analoogiliselt katsele 1, ainult selle vahega, et kaltsium mässitakse peene metallvõrgu (või marli) sisse ja viiakse silindri alla raudnäpitsaga. Reaktsiooni võrrand?

***Katse 4.*** Vee lagundamine magneesiumiga. Kolbi (vt. joon. 57) pannakse natuke magneesiumi, selle järel täidetakse ta ääreni värskelt keedetud ja



Joon. 57. Vee lagundamine magneesiumi toimel.




Joon. 58. Kipp'i aparaat.

jahutatud veega, suletakse tihedalt korgiga ja soojendatakse keemiseni. Eralduv vesinik kogutakse enne veega täidetud silindrisse, kus võibki teda kindlaks teha süütamisega. Reaktsiooni võrrand?

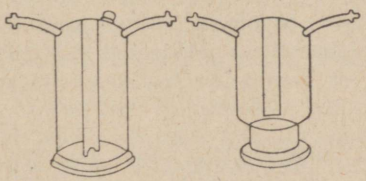
***Katse 5.*** Magneesiumi põlemine vee aurus. Laia kaelaga kolbi valatakse natuke vett ja keedetakse seda mõni minut. Siis võetakse raudnäpitsaga tükike magneesiumilinti, süüdatakse õhus põlema ja viiakse ruttu veeauruga täide-

tud kolbi — magneesium põleb kahvatu leegiga, tekitades MgO. Eralduv vesinik põleb kolvi avauses. Reaktsiooni võrrand?

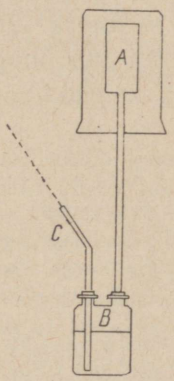
*Katse 6.* Vee lagundamine tsingiga. Katseklaasi põhja valatakse natuke (5—10 tilka) vett, seepeale raputatakse sinna kiht tsingitolmu ja hakatakse põletil katseklaasi kuumutama, aeg-ajalt tuld tema avause juurde viies. Küllalt tugeval kuumutamisel eralduv vesinik süttib ja põleb kahvatu leegiga. Reaktsiooniprotsessis tekib ZnO. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 7.* Metallide võrreldav aktiivsus. Kolme katseklaasi valatakse lahjendatud HCl, pärast seda lisatakse ühte natuke magneesiumi, teise tsinki ja kolmandasse rauda. Soovitatav on katse jaoks võtta enam-vähem ühesugused ainete hulgad ja ühesuguses olekus (näiteks viilmete kujul). Võrreldakse vesiniku eraldumise energiat. Reaktsioonide võrrandite koostamisel tuleb arvesse võtta, et tekkivates soolades on kõik loetletud metallid kahevalentsed.

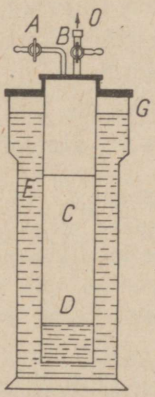
2) Kipp'i aparaat (joon. 58) on tarvitamiseks erakordselt kohane, sest ta võimaldab soovikohaselt pidurdada vesiniku voolu ja teda uuesti saada. Tema laadimine toimub järgmiselt. Kerasse *C* laotakse avause *B* kaudu tsingitükid, mida kuuli *C* põhjas olev vaskvõrk ei lase A-sse kukkuda. Pärast seda suletakse avaus *B* kummikorgiga, mis on varustatud klaaskraaniga *G*, ja kraani lahti olles valatakse kuuli avause *H* kaudu lahjendatud hapet, kuni see katab kogu tsingi kuulis *C*. Siis suletakse kraan *G* ja pistetakse avausse *H* vett sisaldav lehter *E*, mille ülesandeks on kloorvesiniku auru kinni pidada. Selles seisundis on aparaat käsitlemiseks valmis: kraani *G* avamisel läheb hape kerast *D* *A*-sse ja sealt *C*-sse, kus ta reageeribki tsingiga. Kraani *G* sulgemisel tõrjutakse eralduva vesiniku survel hape kerast *C* *A*-sse ja sealt *D*-sse. Seetõttu katkestub vesiniku tekkimise reaktsioon ja tsinki ei kulu asjatult. Kork *F* on tarvilik aparaadi pesemiseks peale happe ärakasutamist. Kipp'i aparaati tarvitatakse ka rea teiste gaaside saamiseks.



Joon. 59. Tištšenko klaasnõud.




Joon. 60. Vesiniku fontaan.




Joon. 61. Seade gaaside difusiooni suhteliste kiiruste määramiseks.

3) Metallide toimel hapetest saadud vesinik ei ole harilikult puhas mõningate teiste gaaside lisanditest. Nendest puhastamiseks lastakse vesinik läbi kange leelisese

permanganaadilahuse ($KMnO_4 + KOH$) või läbi nn. kroomisegu ($K_2Cr_2O_7$-lahus ja kange väävelhape). Veeaurust vabastatakse vesinik vajaduse korral sel teel, et ta kangest $H_2SO_4$-st või kuivast $CaCl_2$-st läbi juhitakse. Kui on tarvis eriti hoolikalt kuivatada, siis lastakse gaas veel läbi fosforhappeanhüdriidi ($P_2O_5$) sisaldavast klaasnõust. Tavaliselt samal viisil puhastatakse lisanditest sealhulgas ka veeaurust) teisigi eespoolnimetatud ainetega keemiliselt mittereageerivaid gaase.

4) Gaaside puhastamiseks ja kuivatamiseks väga kohased on Tištšenko klaasnõud, mida kujutab joon. 59. Vasakpoolne nendest on määratud täitmiseks vedelikkudega, parempoolne — tahkete ainetega. Nagu jooniselt näha, peab ümbertöötatav gaas nii ühel kui ka teisel juhul tervest absorbeerija kihist läbi tungima.

5) Kõige puhtam vesinik eraldub katoodil $H_2SO_4$-ga hapustatud vee lagunemisel elektri alalisvoolu toimel. Teistest laboratoorsel teel vesiniku saamise meetoditest on mainitavad:

a) Metallilise alumiiniumi toime keevasse veesse. Mõne tilga lahjendatud $KMnO_4$-lahuse manulusel toimub energiline vesiniku eraldumine.

b) Metallilise tsingi ja alumiiniumi toime kangesse NaOH- või KOH-lahusesse. Seejuures eralduv vesinik on tavaliselt märksa puhtam sellest, mis tekib hapete toimel samadesse metallidesse.

Vesinik on värvusetu ega oma lisanditest vabana lõhna. Ta on kõige kergem gaas, seoses sellega liiguvad tema molekulid kiiremini kõigist teistest. Seetõttu on vesinikule iseloomustav suurim difusiooni kiirus, s. t. ta levib ruumis märksa kiiremini teistest gaasidest, tungib läbi mitmesugustest peentest pooridest, nõude pragudest jne. Sellest on ühtlasi tingitud tema võrdlemisi kõrge soojusejuhtivus. Nii toimub soojuse vahetus soojendatud eseme ja ümbritseva ruumi vahel vesinikuga ligikaudu 7 korda kiiremini kui õhuga. Sellel just põhinebki vesiniku kasutamine tööl kuumenevate elektrimasinate jahutamiseks (neid asetatakse $H_2$ atmosfääri).

***Katse 8.*** Vesiniku ümbervalamine. Kummuli pööratud silinder täidetakse vesinikuga (Kipp'i aparaadist). Pärast seda valatakse vesinik aeglaselt ümber teise kummuli pööratud silindrisse (natuke väiksemasse). Mõlemaid silindreid vaheldumisi tule juurde viies on kerge veenduda, et vesinik on tõepoolest ümber valatud. See on tema kerguse näitlikuks tõestajaks.

***Katse 9.*** Vesinikufontaan. Et gaasis ainult väga väike osa tema ruumalast on molekulide hõivuses, siis levib üks gaas teises praktiliselt nagu tühjuses. Kui peenepooriline savinõu *A* (vt. joon. 60) katta suure, vesinikuga täidetud nõuga, siis tungib vesinik poorilisse nõusse kiiremini, kui õhu gaasid sealt lahkuvad. Seetõttu tekib nõus *A* ja järelikult ka ruumis *B* kõrgendatud rõhk, mis toru *C* kaudu vee välja surub. Kui nüüd suurem nõu ära võtta, siis tuleb esile vastupidine nähtus: samadel põhjustel tekib nõudes *A* ja *B* madaldatud rõhk ja õhk hakkab mullidena toru *C* kaudu sisse tungima.

6) Kooskõlas kineetilise teooriaga on kõikide gaaside molekulide keskmised kineetilised energiad samal temperatuuril võrdsed, see on: $\frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2} = \ldots$, kus $m$ on molekuli mass ja $v$ — tema kiirus. Pärast väikest ümberkujundamist saame $\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2} =$, või gramm-molekuli jaoks: $\frac{Nm_1}{Nm_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2}$, kus $N$ on Avogadro arv, $M$ — molekulkaal. Siit omakorda leiame, et $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$, s. o. ühesugustel tingimustel on mitmesuguste gaaside molekulide keskmised kiirused pöördvõrdelised nende molekulkaalude ruutjuurtega. Teades, et vesiniku molekuli keskmine kiirus 0° temperatuuril on 1692 m/sek., on võimalik toodud võrrandist arvutada iga teise gaasi keskmist kiirust. Nii saame näiteks süsihappegaasi jaoks $\frac{1692}{v_2} = \frac{\sqrt{44}}{\sqrt{2}}$, kust $v_2 = 362$ m/sek. Vastupidi, kui on teada kahe gaasi difusiooni suhtelised kiirused (pärivõrdelised nende molekulide suhteliste kiirustega) ja nendest ühe molekulkaal, siis on võimalik leida teise molekulkaalu.

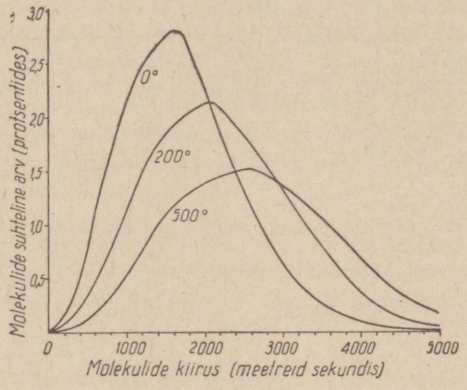
7) Joonisel 61 on näidatud aparaat, mis on tarvitusel gaaside difusiooni suhteliste kiiruste mõõtmiseks. Kraanide *A* ja *B* kaudu täidetakse seesmine nõu *C* uuritava gaasiga märgini *D*. Välimisse nõusse on valatud vett märgini *G*. Pärast sellist aparaadi ettevalmistust seatakse uuritav gaas kraani *B* keeramisega *O*-s oleva väga peene avause kaudu kokkupuutesse välisruumiga. Veesamba rõhumisel tungib gaas välimisest nõust selle avause kaudu välja, kusjuures märgitakse seesmise nõu täitumise aeg märgist *D* märgini *E*. Mitmesuguste gaaside difusiooni kiiruse katseline mõõtmine kinnitab täielikult kineetilise teooria järeldusi.

8) Molekulide kiirused, milledest oli juttu eespool, osutuvad keskmisteks. Üksikute molekulide tõelised kiirused võivad üksteisest väga tunduvalt erineda, nagu seda on näha joonisel 62. Sealt nähtub ühtlasi, et käsikäes temperatuuri tõusmisega toimub mitte ainult üldine kiiruste suurenemine, vaid ka nende ühtlasem jagunemine üksikute molekulide vahel. Kuigi kõikidel juhtudel on rõhuva enamiku osakeste kiirused enam-vähem lähedad keskmisele, leidub gaasis siiski alati märksa kiiremaid molekule; üksikjuhtudel tõuseb nende kiirus kuni 11,2 km/sek., mis on tarvilik maakera külgetõmbejõu ületamiseks. Sellest olukorrast on tingitud alaline vesiniku kaotus atmosfääri ülemistest kihtidest.

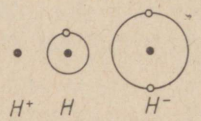
Joonisel 62 näidatule analoogilise iseloomu omavad ka teiste gaaside kiiruste jaotumise kõverad. Endastmõistetavalt ei ole kiiruse suurus ühele või teisele molekulile alati iseloomulik, vaid väljendab ainult tema olukorda valitud ajamomendil. Üldiselt on aga kõigil antud gaasi molekulidel ühesugused šansid omandada määratud kiirust.

Vesiniku sulamis- ja keemistemperatuur on võrdlemisi madalad: ta sulab —257° ja keeb—253° temperatuuril. Nii vedelas kui ka tahkes olekus on vesinik värvusetu. Vees lahustub ta ainult väga vähesel määral —

100 osa vett lahustab harilikes tingimustes kõigest u. 2 osa vesinikku. Peaaegu üldse ei lahustu vesinik kautšukis, millisel asjaolul on suur tähtsus tema kasutamisel tsepelinide täitmiseks. Vastupidi, vesinikule on väga iseloomulik tema silmapaistev lahustuvus paljudes metallides, eriti soojendamisel.




Joon. 62. Vesiniku molekuli kiiruste jaotumise kõverad.




Joon. 63. Vesiniku aatom ja ioonid.

Nii lahustavad teda hästi näiteks Ni, Pt ja Pd, kusjuures üks Pd ruumala võib neelata mitusada ruumala vesinikku. Vastupidi, mõningad teised metallid (näiteks Ag) ei lahusta teda sugugi. Vesiniku lahustuvust vases ja rauas tuleb arvestada nendest saaduste valamisel, sest osa vesinikku eraldub jahtumisel ja põhjustab valatistes pragusid ja tühikuid. Teiselt poolt tekitab vesiniku võime tungida läbi aparatuuri kuumendatud metallosade suuri tehnilisi raskusi neil juhtudel, kui temaga tuleb töötada kõrgetel temperatuuridel ning rõhkudel.

Vesiniku keemiline olemus on väga mitmekesine. Tema aatom (vt. joon. 63) võib kas ära anda oma ainsa elektroni, moodustades positiivse iooni (kujutades enesest paljast prootonit, mis on mitteproportsionaalselt suurendatud joonisel 63), või enda külge liita ühe elektroni, muutudes negatiivseks iooniks, millel on heeliumi konfiguratsioon. Peale selle võib ta rea elementidega moodustada mittepolaarset või vähepolaarset tüüpi ühendeid. Praktiliselt tuntakse vesiniku derivaate (nn. hüdriide), mis vastavad kõigile loetletud juhtudele, kui need, mis sisaldavad oma koostises negatiivseid vesinik-ioone, on õhu ja vee suhtes niivõrd püsimatud, et nendega tuleb tegelda äärmiselt harva.

Viimast tüüpi ühendeid tekib otsesel kõige aktiivsemate metallide (Na, K, Li, Ca, Ba jts.) ja vesiniku vastastikusel reageerimisel kuumutamise puhul. Oma iseloomult on nad tüübilised soolad, mõneski suhtes sarnased fluori ja kloori vastavate derivaatidega. Nii näiteks on sulamistemperatuurid järgmised: LiH — 680°, LiF — 842° ja LiCl — 606°.

Enam-vähem polaarse, mõningatel juhtudel iooniliseks (iooniga $H^+$) muutuva ühendi tüübi järgi ühineb vesinik rea mitmesuguste metalloididega: hapnikuga, klooriga, väävliga, lämmastikuga jne. Kõik need ühendid, välja arvatud hapnikühendid, leiavad käsitlemist koos vastavate elementidega.

Vesinik ei toeta tavaliste süttivate ainete (mis on süsinikuühendid) põlemist. Nii kustub õhus süüdatud küünal vesinikus. Siiski põleb näiteks hapnik vesiniku atmosfääris. Siit nähtub, et mõisted „toetab" ja „ei toeta põlemist" on relatiivsed. Tavaliselt mõistetakse selle all süsinikuühendite põlemist.

Vesinik ise põleb nii puhtas hapnikus kui ka õhus, kusjuures põlemise saaduseks on vesi. Märksa energilisemalt — plahvatusega — toimub vesiniku ja hapniku vastastikune reaktsioon varem ettevalmistatud segu (nn. „paukgaasi") süütamisel. Kui segu viia süütamise asemel kokkupuutesse väikese hulga peenestatud plaatinaga (mis etendab katalüsaatori osa), siis toimub reaktsioon küll kiiresti, kuid rahulikult.

*Katse 10.* Vee tekkimine vesiniku põlemisel. Vesinikku saadakse Kipp'i aparaadis (või pika lehtriga kolvis) ja kuivatatakse, lastes teda läbi kanget väävelhapet sisaldava pesupudeli. Läbi klaastoru voolja otsa eralduv gaas süüdatakse põlema ja tekkiv leek kaetakse osaliselt suure kallakile asetatud klaasnõuga, mille alla asetatakse kausike vee kogumiseks. Väikeste piiskadena sadestub vesi klaasnõu seintele, kust ta voolabki kaussi. Enne vesiniku süütamist on tarvilik kontrollida Kipp'i aparaadiga seoses olevas seadeldises õhu puudumist, vastasel korral võib tekkida tugev plahvatus. Kontrollimiseks kaetakse toru ots peale vesiniku sisselaskmist katseklaasiga ja pärast seda viiakse katseklaas eemal seadeldisest tule juurde. Kui seejuures leek hüppab katseklaasi sisse plahvatusega, siis on tarvilik läbi seadeldise lasta tugev vesiniku vool ja pärast seda korrata proovi. Päris katse juurde on võimalik asuda alles siis, kui gaas kontrollkatseklaasis põleb ilma plahvatuseta. Selline seadeldise kontroll on tarvilik ette võtta kõigi tööde juures, mis on seotud vesiniku kuumendamisega.

*Katse 11.* Küünla kustumine vesinikus. Vesinikuga täidetud silindrisse viiakse traadi külge kinnitatud põlev küünal. Seejuures kustub küünal, vesinik aga süttib silindri avause juures.

*Katse 12.* Hapniku põlemine vesinikus. Läbi laia lehterservaga toru *A* (joon. 64) lastakse vesinik ja süüdatakse ta *C* juures. Lehterserva alla

viiakse voolja otsaga klaastoru *B*, mida läbib aeglane hapniku vool. Saadakse kaks leeki: vesinik hapnikus (täpsemalt õhus) — *C* ja hapnik vesinikus — *D*.

***Katse 13.*** Paukuva segu plahvatus. Puhas hapnik asendatakse selles katses õhuga. Selle tagajärjel on plahvatusjõud natuke nõrgem. Ühelt küljelt avatud konservikarbi põhja tehakse väga väike mulk. Karp pannakse avatud küljega laua peale ja suletakse mulk sõrmega, karbi alla viiakse Kipp'i aparaadi toru ja täidetakse karp vesinikuga. Peale toru eemaldamist viiakse ülemise ava juurde tuli: vesinik süttib ja põleb väga väikese, peaaegu nähtamatu leegiga, kusjuures, vastavalt tema põlemisele, tungib alt karpi õhku. Lõpuks saabub tarvilik vahekord vesiniku ja hapniku vahel, leek hüppab sisse ja toimub plahvatus, mille jõud viskab karbi kõrgele vastu lage. See katse illustreerib näitlikult mehhaanilist energiat, mille tekkimisel toimuvad plahvatavad reaktsioonid, mida laialt kasutab tehnika auto-, lennuki- ja diiselmootorites jne.

***Katse 14.*** Katalüütiline vesiniku ühendamine hapnikuga. Eudiomeetrilisse torusse (joon. 9) lastakse kaks ruumala vesinikku ja üks ruumala hapnikku. Pärast seda viiakse sinna savist kerake, mille pinnale on kraabitud väga vähe plaatinamusta. Seejuures hakkab elavhõbe kohe tõusma ja täidab peaaegu kogu toru (sest et tekkiva vedela vee ruumala on väga väike).

Reaktsioon, mis tekitab vesinikust ja hapnikust vee, on tugevalt eksotermiline:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kcal}$$

Peale otsese ühinemise hapnikuga on vesinik võimeline võtma teda paljudelt teistelt elementidelt: Cu-lt, Pb-lt, Hg-lt jne. Lõpptulemusena saadakse hapendist vaba metall võrrandi järgi, näiteks:

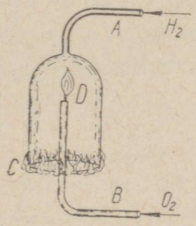
$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Need reaktsioonid, kus vesinik esineb taandaja osas, toimuvad ainult kõrgetel temperatuuridel. Kõrgete temperatuuride ning rõhkude puhul tõrjub vesinik välja mõningad metallid (Ag, Cu jne.) ka nende soolade lahustest.

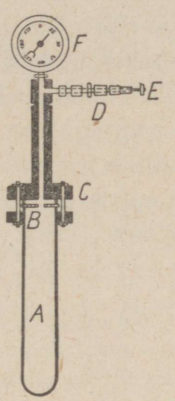
9) Kõrgetel rõhkudel toimuvate reaktsioonide uurimiseks tarvitatakse spetsiaalset, eriti tugevat aparatuuri. Üks kõige laialdasemalt levinud konstruktsioone, mida selleks otstarbeks kasutatakse, on toodud joonisel 65. Reageerivad ained või neid sisaldavad nõud paigutatakse poolümmarguse põhjaga ja valtsitud servadega terastorru *A*. Valtsitud servade ja aparaadi ülemise osa külge kinnitatakse vasest lisatükk *B*, mis peale ühendavate poltide *C* kinnikruvimist tagab ühenduskohal täieliku gaasikindluse. Aparaadi ülemises osas on manomeeter *F*, avaus *D* gaaside sissepumpamiseks või väljalaskmiseks ja seda avaust valitsev ventiil *E*. Maksimaalne rõhk, milleni kirjeldatud aparaat on tarvitamiskõlblik, oleneb tema materjalist ja seinte paksusest.

10) Üldisele energia eraldumisele või neeldumisele ühe või teise keemilise reaktsiooni puhul avaldab märgatavat mõju reageerivate ainete üleminek ühest agregaatolekust teise; on ju kõik sellised üleminekud seotud energia eraldumisega

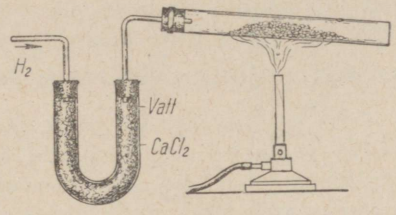
või neeldumisega. Lähteainete ja lõppsaaduste agregaatolekud märgitakse termokeemias (keemia haru, mis tegeleb reaktsioonide soojuste uurimisega) leppekohaselt, pannes reaktsiooni tingimustes tahkete ainete valemid nurgelistesse, vedelikkude omad loogelistesse (või jättes need hoopis sulgudeta) ja gaasisarnaste omad




Joon. 64. Hapniku põlemine vesinikus.




Joon. 65. Seade reaktsioonide uurimiseks kõrgetel rõhkudel.




Joon. 66. Vaskhapendi taandamine vesinikuga.

ümmargustesse sulgudesse. Peale selle taandatakse termokeemilised võrrandid harilikult saadava aine ühele molekulile. Seoses sellega kirjutatakse ülaltoodud keemiline reaktsioon termokeemiliselt järgmiselt:

$$(H_2) + {}^1/_2(O_2) = \{H_2O\} + 68{,}5 \text{ kcal}$$

Kui termokeemilistes võrrandites esinevate ainete agregaatoleku kohta puuduvad erimärkused, siis tuleb neid aineid võtta sel kujul, mis vastab nendele harilikes tingimustes (toatemperatuur, atmosfäärirõhk).

***Katse 15.*** Vaskhapendi taandamine vesinikuga. Kui vesinikku juhtida üle kuumendatud vaskhapendi, taandub see metalliks. Vesinik kuivatatakse sel teel, et ta juhitakse läbi kaltsiumkloriidiga täidetud U-sarnase toru (vt. joon. 66). Peale seda, kui aparaadis on õhu puudumist kontrollitud, hakatakse kuumutama raskesti sulavasse klaastorusse *A* paigutatud teralist vaskhapendit, samal ajal läbi toru nõrka vesiniku voolu juhtides. Eriti tugevasti pole tarvis kuumutada, sest vaskhapendi taandumine toimub juba 150° temperatuuril. Reaktsiooniprotsessis eraldub veeaur. Katse lõpuks jääb torusse punane metalliline vask.

Nagu katse näitab, suureneb vesiniku keemiline aktiivsus vahel tugevasti. See leiab aset nimelt siis, kui reaktsiooni minev aine leidub samal kohal, kus mingisuguse teise reaktsiooniga (näiteks tsingi toimel happesse) saadakse vesinikku. Sellise vesiniku suurenenud aktiivsust „tekkimismomendil" seletati sellega, et siin ei reageeri tema

molekulid, vaid aatomid. Tõepoolest peavad saamise reaktsiooni korral esialgu eralduma nimelt aatomid. Kui nende eraldumise kohal leidub aine, mis on võimeline nendega reageerima, siis toimub selline reaktsioon enne molekulide tekkimist.

See kujutlus leidis kaudselt kinnitust katselisel teel, kui õnnestus saada atomaarset vesinikku gaasisarnases olekus ja uurida tema reaktsioonivõimet. Selgus, et ta on palju aktiivsem molekulaarsest. Nii ühineb atomaarne vesinik juba harilikul temperatuuril väävliga, fosforiga, arseeniga jne., taandab paljude metallide hapendeid, tõrjub välja mõningad elemendid, näiteks Cu, Pb, Ag nende sooladest ja annab terve rea mitmesuguseid teisi keemilisi reaktsioone, mida ei tekita samadel tingimustel harilik molekulaarne vesinik.

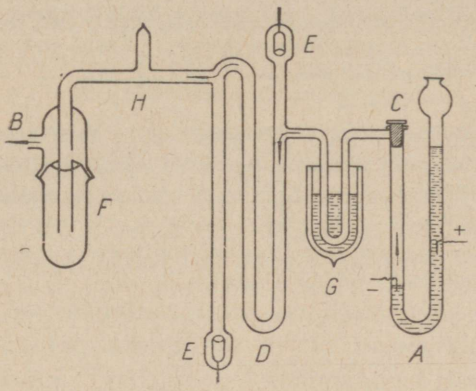
11) Selliste katsete jaoks on kõige otstarbekam atomaarset vesinikku saada vaikse purgimise teel harilikust gaasisarnasest. Seejuures laguneb osa molekule üksikuteks aatomiteks, mis vähendatud rõhu all uuesti ühinevad molekulideks mittemomentaanselt, mille tõttu ongi võimalik uurida atomaarset vesinikku. Üks klaasist seadeldise võimalik konstruktsioon, tarvitatav selleks otstarbeks, on esitatud joonisel 67. Gaasiline vesinik, mis tekib siis, kui vett elektrivooluga (toru *A*) lagundatakse, pumbatakse *B* taga asetseva pumbaga läbi rõhku (0,1—1 mm piirides) reguleeriva metallventiili *C* ja läbi vedelasse õhku vajutatud toru *G* (veeaurust vabastamiseks) ruumisse *D*, kus alumiiniumist elektroode läbib vaikselt purgiv elekter. Saadud atomaarne vesinik toimib torus *H* ühesse või teise uuritavasse ainesse, kusjuures reaktsiooni saadused kogunevad ruumi *F*, mida tarbe korral jahutatakse. Analoogiliselt vesinikule võidakse saada atomaarses olekus ka teisi harilikes tingimustes kaheaatomilisi gaase (lämmastikku, hapnikku jne.). Nende keemiline aktiivsus tõuseb seejuures üsna tugevasti.

Atomaarse vesiniku suurenenud aktiivsus on arusaadav järgmistel kaalutlustel. Keemiliste reaktsioonide puhul, milledest harilik vesinik osa võtab, peab tema molekul jagunema aatomiteks. Sellise jagunemise reaktsioon ise (dissotsiatsioon aatomiteks) on tugevasti endotermiline:

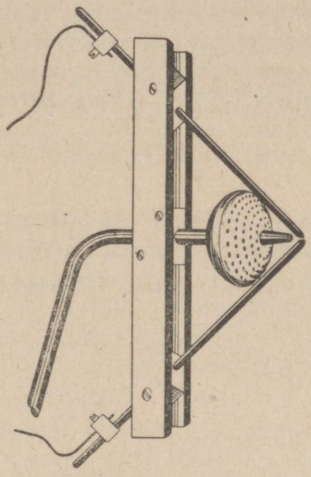
$$H_2 + 103 \text{ kcal} = 2H$$

On ilmne, et dissotsiatsiooniks kulutatud energiahulga peab katma energia, mis eraldub vesiniku aatomite ja reaktsioonisse toodud aine vastastikusel toimel. Järelikult ei saa ükski vesiniku reaktsioon, mille puhul eraldub vähem kui 103 kcal soojust iga kahe gramm-aatomi vesiniku kohta, toimuda iseenesest. Ent ainete reageerimise puhul atomaarse vesinikuga ei lähe sellist energiakulu dissotsiatsiooniks enam tarvis. Seepärast tekibki siin palju avaram piirkond iseenesest toimuvateks reaktsioonideks.

Suur energiahulk, mis eraldub vesiniku molekuli tekkimisel, tingib ka tema püsivuse harilikes tingimustes. Ühes sellega tekitab ta mõtte võimalikust termilisest molekuli $H_2$ dissotsiatsioonist (dissotsiatsi-




Joon. 67. Seadmeskeem atomaarse vesiniku saamiseks.



Joon. 68. Kaar atomaarse vesiniku leegi saamiseks.

oon kuumendamisel), kui anda talle tarviline hulk soojust. Katse näitab, et vesiniku termiline dissotsiatsioon algab u. 2000° temperatuuril ja toimub seda suuremal määral, mida kõrgem on temperatuur.

Vastupidine vesiniku aatomite ühinemine molekulideks toimub mitmesuguste metallide pinnal märksa kiiremini kui gaasis eneses. Seejuures võtab pind vastu kogu selle soojuse, mis eraldub molekulide moodustumise protsessis, ja soojeneb väga kõrge temperatuurini.

Sellel põhineb atomaarse vesiniku tehniline kasutamine metallide keevitamiseks. Tarvitatav aparaat on kujutatud joonisel 68. Kahe volframvarva vahele tekitatakse elektrikaar, millest kiire vesinikuvool tsentraalse toru kaudu läbi lastakse. Suurem hulk $H_2$ molekule jaguneb seejuures aatomiteks; hiljem ühinevad need uuesti metalli pinnal, mis on paigutatud pisut eemale kaare taha. Pind võib sel teel kuumuda temperatuurini üle 4000°. Et sellel temperatuuril sulavad ka kõige raskemini sulavad metallid, toimub kiire ning väga tugev kahe üksiku tüki keevitumine. Tsentraalset toru ümbritsevatest peentest aukudest eralduv vesinik ei lase õhuhapnikul keevitumiskohta oksüdeerida. „Atomaarse vesiniku leegi" suureks paremuseks osutub haruldaselt ühtlane kuumendus, mis võimaldab keevitada ka ülipeeni metallosi.

12) See asjaolu, et vastupidine vesiniku aatomite ühinemine toimub palju kergemini tahkel pinnal kui gaasis eneses, on arusaadav järgmisest arutlusest. Reaktsiooni puhul skeemi

$$H + H = H_2$$

järgi tekkiv vesiniku molekul sisaldab eneses nii mõlema ühineva aatomi esialgse energia kui ka nende reageerimise energia. Summana annab see niisuguse energiatagavara, mis oma liiaga on piisav selleks, et $H_2$ molekuli uuesti dissotsieerida aatomiteks. Sellist dissotsiatsiooni ei teki ainult sel juhul, kui molekul küllalt kiiresti vabaneb energia liiast, andes selle üle mõnele kolmandale osakesele. Gaasis eneses võib see toimuda ainult t e r n a a r s e l kokkupõrkel skeemi

$$H + H + X \longrightarrow H_2 + X$$

järgi, kus X on mistahes osake, mis energia liia vastu võtab. Kuid sellise ternaarse kokkupõrke tõenäolisus on võrreldamatult väiksem binaarse omast ja seepärast toimub H aatomite rekombinatsioon (tagasiühinemine) gaasis ainult võrdlemisi aeglaselt. Vastupidi, tahke pinna puhul võib molekuli tekkimine toimuda iga H aatomi b i n a a r s e kokkupõrke tagajärjel, sest et energia liiga vastuvõttev kolmas osake (tahke pinna enese aine aatomi või molekuli näol) on alati olemas.

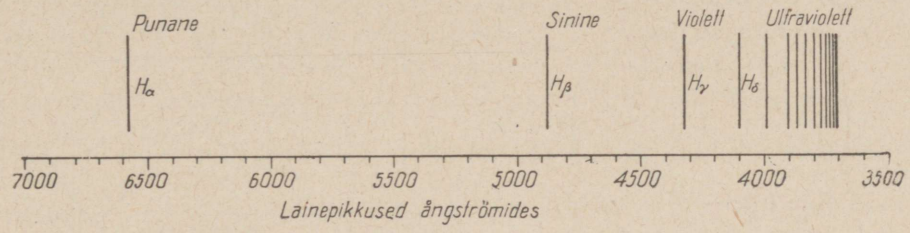
Vesiniku praktilise kasutamise võimalused on väga mitmekesised: temaga täidetakse tsepeline, keemiatööstuses on ta tooraineks paljude väga tähtsate saaduste valmistamisel (ammoniaak, puupiiritus jne.), rasvainetetööstuses — vedelate rasvade muutmisel tahketeks, kivisöetööstuses — kivisöest kunstliku bensiini saamisel, elektrotehnikatööstuses tarvitatakse teda elektrilampide hõõgniitide töötlemiseks. Kõrge temperatuur (kuni 2000°), mis saadakse vesiniku põlemisel hapnikus, leiab kasutamist mitmesuguste raskesti sulavate metallide, kvartsi jne. sulatamisel. Päevakorral seisab ka väga huvitav probleem, kuidas kasutada vesinikku plahvatusmootorite kütteks.

Tehnilist vesinikku saadakse peamiselt sel teel, et süsinikhapendit reageeritakse kõrgetel temperatuuridel veeauruga (reaktsiooni $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ järgi) või teda eraldatakse koksigaasist, viimast tugevasti jahutades. Vahel lastakse ka veeauru toimida hõõguvtulisesse rauasse või lagundatakse vett elektrivooluga. Viimase saamisviisi oluliseks paremuseks on see, et vesinikku võib seejuures tugevasti kokku suruda juba tema saamisprotsessi puhul (kinnises nõus). Vesinikku transporditakse tugevasurvelistes terassilindrites.

§ 2. **Vesiniku aatom.** Kuigi küsimus lihtsaima aatomi — vesiniku aatomi struktuurist tunduski olevat lahendatud Rutherfordi poolt 1911. a. esitatud planetaarse mudeliga, peitusid selles mudelis eneses siiski seesmised vastuolud. Tõepoolest oleks klassikalise elektrodünaamika kujutluse järgi pidanud tuuma ümber tiirlev elektron kogu aeg energiat kiirgama elektromagnetiliste lainete näol (nähtav valgus jne.). Sellest tulenesid kaks tähtsat järeldust. 1) Energia alalise kiirgumise tagajärjel

oleks pidanud elektroni tiirlemise kiirus kogu aeg vähenema ja tema orbiit üha enam lähenema tuumale; lõppude lõpuks oleks pidanud elektron kukkuma tuuma peale, mis oleks tinginud aatomi hävimise. 2) Elektroni tiirlemise kiiruse rangelt järjekindla muutumise tõttu oleks pidanud aatomi elektromagnetiline kiirgumine koosnema mitmesuguse võnkesagedusega katkestamatust kiirte reast (vastavalt lainete pikkustele). Teisiti öeldes, vesiniku (ka teiste elementide) spekter oleks pidanud olema katkestumatu, s. t. oleks pidanud sisaldama eneses igasugustele sagedustele vastavaid jooni.

Katse ei õigustanud ühte ega teist järeldust. Kunagi ei märgatud mingisugust vesiniku aatomi kadumist ja teiselt poolt osutus vesiniku nähtav spekter (nn. Balmer'i seeria) katkestatuks, koosnevaks reast üksikutest joontest, mis vastavad mõningatele täielikult kindlatele lainepikkustele ja võnkesagedustele, nagu see on näha joonisel 69.




Joon. 69. Nähtav vesinikuspekter (Balmeri seeria).

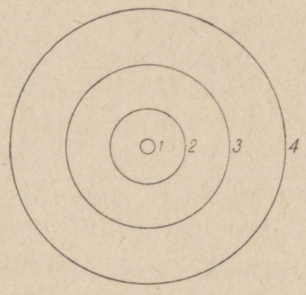
Seega oleks pidanud kas planetaarne mudel või teooria osutuma valeks. Tõepoolest aga vajasid nii üks kui teine väga tõsiseid parandusi.

Kõigepealt juba enne Rutherfordi töid sai eitavaks klassikaline elektromagnetilise valgusteooria tees kiirgumise pidevusest. „Teesile, mis kuulutas, et hüppeid ei ole, vaid on ainult pidevus, võib täie õigusega vastu seada antiteesi, millise mõttekäigu järgi tõeliselt muutumine toimub alati hüpetega, ainult et rida väga väikesi ja kiiresti üksteisele järgnevaid hüppeid sulab meie jaoks ühte pidevasse protsessi. Õige tunnetusteooria peab muidugi lepitama selle teesi ja antiteesi ühes sünteesis" (Plehhanov). Selliseks antiteesiks osutuski Planck'i poolt 1900. a. esitatud kvantideteooria. Sünteesi ei ole teadus seni veel leidnud.

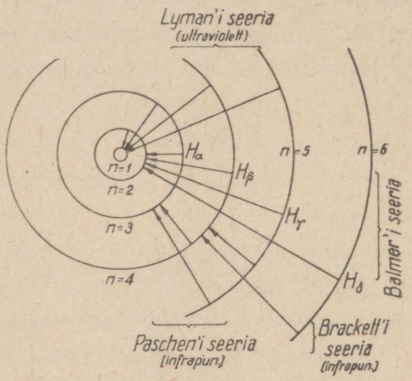
Kvantideteooria järgi kiirgub energia mitte pidevalt, vaid kindlate annuste kaupa, mis osutuvad mingisuguse väikseima võimaliku hulga kordseks — nn. „mõjukvandiks" ($h$). Kiirguva kvandi energiasisaldus on

seda suurem, mida suurem on kiirguse võnkesagedus. Nii mahutab näiteks violetne kiir eneses suuremat energiat kui punane. Elektromagnetilises spektris (joon. 35) evivad kõige suuremat energiat raadiumi $\gamma$-kiired ja röntgenikiired, kõige vähemat — raadiosaatejaama lained. Iga elektromagnetilise kiirguse kvandi energiasisaldust ($E$ ergides) on võimalik arvutada vahekorrast: $E = h\nu$, kus $h$ on mõjukvant ($6{,}61 \cdot 10^{-27}$ erg/sek.) ja $\nu$ — uuritava kiire võnkesagedus. Kvantideteooriat on kinnitanud laialdane katsematerjal ja ta osutub praegusel ajal üldvastuvõetuks.

Lähtudes Rutherfordi vaateist ja kvantideteooriast, ehitas Bohr 1913. a. vesiniku aatomi mudeli, mis ei sisalda eneses neid vasturääkivusi, milledest oli juttu ülalpool. See mudel töötati välja järgmistel kujutlustel.




Joon. 70. Vesiniku aatomi võimalikud elektroniorbiidid Bohri järgi.



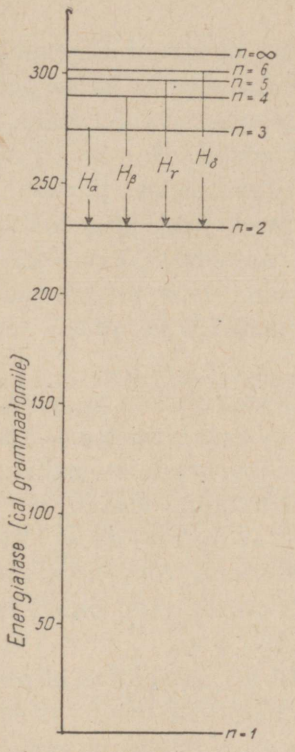

Joon. 71. Vesinikuspektri tekkimise skeem.

1) Elektron võib tiirelda ümber tuuma mitte igasuguseid võimalikke orbiite mööda, vaid a i n u l t m õ n i n g a t e l täiesti kindlatel, mis rahuldavad kvantideteooria nõudeid. Ta tiirleb kõikidel sellistel „lubatud" orbiitidel, k i i r g a m a t a e n e r g i a t.

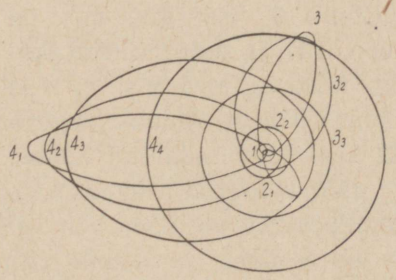
2) Kõige väiksem kõigist neist orbiitidest vastab aatomi kõige püsikindlamale („n o r m a a l s e l e") olekule. Ühenduses olles energiaga väljastpoolt aatomit, võib elektron siirduda ühele kaugemale orbiidile, kusjuures tema energiavaru on ilmselt seda suurem, mida kaugemal tuumast on orbiit, millel asetseb elektron. Teisiti öeldes: elektron asetseb kõrgemal e n e r g e e t i l i s e l t a s a p i n n a l. Aatomit, mis sisaldab elektroni ühel kõrgemal, normaalsest erineval energeetilisel tasapinnal, nimetatakse „e r g a s t a t u k s". Nagu katse näitab, toimub tagasiminek ergastatud olekust normaalsesse väga kiiresti: ergastatud aatomite keskmist „eluiga" arvestatakse suurusjärguga $10^{-8}$ sekundit.

3) Energia neeldumine aatomisse ja kiirgumine aatomist leiavad aset ainult elektroni ü l e h ü p p a m i s e l ühelt „lubatud" orbiidilt teisele. Alg- ($E_a$) ja lõppoleku ($E_l$) vahe võetakse seejuures vastu või loovutatakse kiirguva energia kvandi (nn. „footoni") näol; see vastab kiirgusele, mille võnkesagedus on määratav vahekorrast $h\nu = E_a - E_l$.

Eeltoodud kujutlused võimaldasid Bohril arvutada mitmesuguste kvanditingimustega „lubatud" elektroniorbiitide raadiused vesiniku aatomis. Selgus, et nad suhtuvad üksteisesse nagu: $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 \ldots n^2$. Suu-




Joon. 72. Energeetilised tasemed vesiniku aatomis.




Joon. 73. Vesiniku aatomi võimalikud elektroniorbiidid Sommerfeldi järgi.

rus $n$ nimetati lõpuks „p e a - k v a n t a r v u k s". Nagu eeltoodust näha, võib $n$-le anda mitmesuguseid väärtusi, mis vastavad loomulikule täisarvude reale. Tuumale lähima orbiidi raadius ($n = 1$) osutus vesiniku jaoks võrdseks 0,53 Å. Elektron tiirleb teda mööda u. 2200-kilomeetrise kiirusega sekundis (kuna keskmine maakera ümber päikese tiirlemise kiirus on kõigest 30 kilomeetrit sekundis). Joonisel 70 on antud võimalik-

kude orbiitide skeem vesiniku aatomi jaoks (Bohri järgi), kusjuures on esitatud ainult neli esimest. Elektroni tiirlemise kiirus teisel nendest on kaks korda väiksem kui esimesel, kolmandal — kolm korda väiksem jne. Töö, mis on tarvilik kulutada selleks, et kiskuda elektroni ühelt või teiselt orbiidilt, on pöördvõrdeline pea-kvantarvu ruuduga vastaval orbiidil. Seepärast on näiteks kolmandalt orbiidilt elektroni kiskuda 9 korda kergem kui esimeselt. Siit järgneb, et kahe orbiidi energeetilise tasapinna vahe $(E_a - E_l)$ on võrdeline vahekorraga: $\frac{1}{n^2_a} - \frac{1}{n^2_l}$, kus $n$ on vastavad pea-kvantarvud.

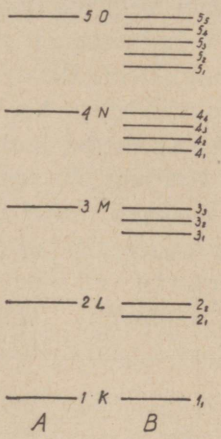
Bohri arvutatud kiirtesagedused, mis tekivad elektroni hüppamisel ühelt orbiidilt teisele, osutusid õige täpselt kokkulangevaiks katse puhul täheldatud vesinikuspektri joonte sagedusega. Jooniselt 71 on näha, et ülehüpetele mitmesugustelt tuumast kaugematelt orbiitidelt $n$-le $= 1$ vastavad need jooned, mis asetsevad Lymani seeria ultravioletses piirkonnas, ülehüpetele orbiidile $n$-lt $= 2$ — Balmeri seeriad (vrd. joon. 69), ülehüpetele orbiitidele $n$-lt $= 3$ ja 4 aga jooned, mis asetsevad Pascheni ja Brackett'i seeria infrapunases piirkonnas. Viimane neist piirkondadest leiti katseliselt alles peale Bohri teooria läbitöötamist ja nimelt tema ennustuste alusel.

Kui aatom viia ühendusse energiaga, mis on suurem kui tuuma külgetõmbejõud elektronile, siis toimub aatomi i o n i s e e r u m i n e — tema jagunemine elektroniks ja positiivselt laetud iooniks (vesiniku puhul — prootoniks). Energia, mis on selleks tarvis kulutada, vastab $n = \infty$ (joon. 72) ja teda nimetatakse i o n i s a t s i o o n i e n e r g i a k s. Teda võib määrata spektrist ja veel teisel, täiesti iseseisval viisil, kusjuures tulemused hästi kokku langevad. Vesiniku jaoks on ionisatsioonienergia 312 kcal gramm-aatomi kohta: $H + 312$ kcal $= H^+ + \ominus$.

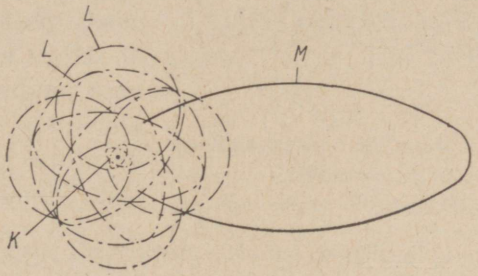
Bohri teooriat arendas edasi Sommerfeld (1916. a.), kes näitas, et peale ringikujuliste orbiitide võib elektron liikuda ka elliptilist orbiiti mööda, kusjuures ühele ja samale (täpsemalt — p e a a e g u ühele ja samale) energiatasapinnale vastab üldse niipalju võimalikke orbiitide tüüpe, kuipalju on ühikuid pea-kvantarvus. See arv määrab suure pooltelje suuruse antud ellipsiteperes (erandjuhul ringi — tema raadius). Väikese pooltelje suurus määratakse, jällegi kvantide tingimustest, nn. k õ r v a l-kvantarvuga ($k$), mis samuti omandab üksteisele järgnevate täisarvude väärtused, kuid ei või olla suurem peaarvust. Üldse omame suure pooltelje jaoks vahekorra: $a = n^2 r$, väikese jaoks: $b = nkr$, kus $r$ on orbiidi raadius aatomi normaalolekus. Nii on võimalikud näiteks pea-kvantarvu 3 jaoks kolm tüüpi ellipseid, mida iseloomustatakse märkidega $3_1$, $3_2$ ja $3_3$,

mis näitavad, et väike pooltelg suhtub suuresse vastavalt nagu 1 : 3, 2 : 3 ja 3 : 3. Viimasel juhul on meil tegemist ellipsi erandjuhuga — ringiga, mida üksi jälgitigi Bohri esialgse mudeliga.

Vesiniku aatomi elektronide võimalikkude orbiitide mudel Sommerfeldi järgi on antud joonisel 73. Igaühele nendest vastavad energeetilised tasapinnad on skemaatiliselt kujutatud joonisel 74 (*B*) ühes nendele vasta-




Joon. 74. Ringiliste ja elliptiliste orbiitide energeetiliste tasemete skeem.




Joon. 75. Naatriumi aatomi mudel.

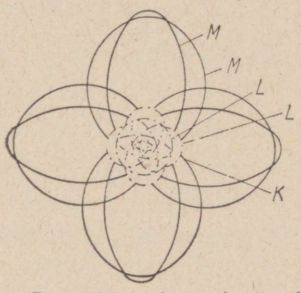
vate ainult ringikujuliste orbiitidega (*A*). Jooniselt on näha, et kõige väiksem energeetiline tasapind iseloomustab kõige enam väljavenitatud elliptilisi orbiite. Nimelt seetõttu täituvadki need esimeses järjekorras elektronidega iga uue kihi moodustamisel mitme-elektronilistes aatomites. Neid kihte endid märgitakse, vastavalt kauguse järjekorrale tuumast, tähtedega *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*. Mudeli täpsustamine Sommerfeldi poolt võimaldas ühtlasi seletada spektraaljoonte lõhustamist elektri- ja magnetiväljas.

Joonisel 75 on skemaatiliselt näidatud vaadeldud kujutluste alusel ehitatud naatriumiaatomi mudel, milles kihid *K* ja *L* on juba lõpetatud ja algab kihi *M* täitmine. Ainuke viimasele kuuluv naatriumi elektron on teistest palju nõrgemini tuumaga seotud ja seoses sellega funktsioneerib ta nagu „valentne".

Joonisel 76 on antud argoni aatomi mudel, milles kiht *M* on juba täitunud 8 elektronini.

Järgmisel elemendil — kaaliumil — on kihis *N* samasugune väljavenitatud orbiit nagu naatriumil kihis *M*.

Rasketel aatomitel on nähtava spektri jooned tingitud väliste elektronide ülehüpetest, sügavamais kihtides toimuvail ülehüpetel aga saadakse jooned, mis asetsevad röntgenikiirte piirkonnas. Nende aatomite jaoks on ionisatsioonienergia mõeldav kui energia, mis on vajalik k õ i g e n õ r g e m a l t seotud elektroni eemaldamiseks; selliseks elektroniks on üks kõige välimistel orbiitidel asetsevaist.



Joon. 76. Argoniaatomi mudel.

Ülaltoodud kujutlused ei olegi kuidagi vastuolus Kosseli ja Lewis'i lihtsustatud mudeliga, vaid ainult täpsustavad neid. Elektronide jaotus kihtide järgi säilib tõepoolest ka Bohr-Sommerfeldi mudelites ja vastab täielikult eelmises peatükis toodule. Muidugi ei peegelda ühed ega teised mudelid kaugeltki mitte vastavate aatomite struktuuri kõiges selle komplitseerituses. Kahtlemata annavad nad ometi õige kujutluse selle struktuuri mõningaist põhijoontest. Nimelt nõnda ongi tarvis neid mõista.

1) Eraldi aatomite spektritest, mis sisaldavad ainult üksikuid jooni, koosnevad molekulide spektrid reast ribadest, mis on moodustatud paljudest üksteisele ligistikku asetsevaist joontest. Iga riba vastab molekuli üleminekule ergastatud olekust normaalsesse (või teise, väiksema energiaga ergastatud olekusse). Nagu aatomiteski, võib ka siin ionisatsioonienergiat määrata positiivselt laetud „molekulaarse iooni" tekkimisega. Nii omame vesiniku molekuli jaoks:

$$H_2 + 354 \text{ kcal} = H_2^+ + \ominus$$

Üksiku spektrijoone lõhustumine terveks ribaks on tingitud molekuli enese tiirlemisest ja temas olevate aatomite võnkuvast liiklemisest. Riba iseloomule avaldab peale selle mõju aatomitevahelise keemilise sideme tugevus. Vastupidi, spektrite analüüsi andmeist on võimalik arvutada molekuli dissotsiatsioonienergiat ja teha tähtsaid järeldusi tema sisestruktuuri kohta. Sel teel leiti näiteks, et vee molekulis ei asetse kõigi kolme aatomi tuumad mitte ühel sirgel, vaid võrdkülgse kolmnurga nurkades. Selline ehitus on täies kooskõlas vee teistegi omadustega.

§ 3. **Keemiline tasakaal.** Kui segada gaasilist vesinikku ja hapnikku, siis ei toimu harilikes tingimustes praktiliselt ühinemist nende vahel seoses vee moodustumisega reaktsiooni $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ järgi. Ainult gaaside segu kuumutamisel algab märgatava hulga vee tekkimine. Lähtudes katse andmeist on kindlaks tehtud, et 400° temperatuuril kulub täielikuks vesiniku ühinemiseks hapnikuga 80 päeva, 500° temperatuuril — 2 tundi, 600° temperatuuril aga toimub reaktsioon plahvatusega, s. o. momentaanselt.

Seega osutub kiirus, mille kestel moodustub elementidest vesi, väga

suuresti olenevaks välistest tingimustest. Selle sõltuvuse võimalikuks kvantitatiivseks uurimiseks on tarvilik kõigepealt kokku leppida nende ühikute suhtes, milledes väljendatakse reaktsioonide kiirust. *Keemiliste reaktsioonide kiirust mõõdetakse reageerivate ainete kontsentratsioonide muutusega ajaühikus.* Kontsentratsioone väljendatakse seejuures kõige sagedamini moolide arvuga liitris, aega — sekundites, minutites jne., olenevalt uuritava reaktsiooni kiirusest.

Et molekulid võivad üksteisega reageerida ainult vastamisi põrgates, siis on enesestmõistetav, et mida rohkem on põrkeid, seda kiiremini toimub reaktsioon. Põrgete arv aga oleneb esmajärjekorras mõlema reageeriva aine kontsentratsioonist: mida suurem see on, seda rohkem tekib põrkeid. Näiteks, mis illustreerib kontsentratsiooni mõju, võib olla teravalt erinev toimekus mitmesuguste ainete põlemisel õhus (u. 20% hapnikku) ja puhtas hapnikus.

***Katse 16.*** Reaktsiooni kiiruse olenevus kontsentratsioonist. Kolme väikesse keemilisse klaasi valatakse lahjendatud (1 : 200) naatriumtiosulfaadi- ($Na_2S_2O_3$) lahust: esimesse 10 ml, teise 20 ml, kolmandasse 30 ml. Esimese klaasi sisaldisele lisatakse siis 20 ml vett, teise omale 10 ml. Sel viisil on naatriumtiosulfaadi kontsentratsioon esimeses klaasis võrdne 1 : 3, teises aga 2 : 3 kolmanda klaasi kontsentratsioonist. Kella sekundinäitaja järgi aja üles märkinud, lisame üheaegselt igasse klaasi segades 20 ml lahjendatud (1 : 200) väävelhapet. Toimub naatriumtiosulfaadi lagunemine reaktsiooni

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

järgi, kusjuures väävel eraldub kahvatukollase sademena. Kui iga klaasi kohta on sademe tekkimise aeg märgitud, siis on kerge jälgida kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele.

Gaasisegudes ja lahustes toimuvate reaktsioonide uurimise alusel püstitasid Guldberg ja Waage 1867. a. nn. massitoimeseaduse, mis formuleerib kontsentratsioonide toimet keemiliste reaktsioonide kiirusele: *keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega. Reaktsiooni* A + B = C jaoks saame niisiis: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, kus $v$ on tema kiirus, $k$ — võrdelisuse koefitsient (nn. kiiruse konstant), [A] ja [B] — ainete A ja B vastavad molekulaarkontsentratsioonid. Kui reaktsioonist võtab osa mitte üks, vaid korraga mingisuguse aine mitu molekuli, siis tuleb viimase kontsentratsioon võtta astmel, mille eksponent on võrdne reaktsiooni võrrandis esineva molekulide arvuga. Nii näiteks vee tekkimise kiiruse väljendamiseks elementidest reaktsiooni $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ järgi saame järgmise tulemuse: $v = k \cdot [H_2]^2 \cdot [O_2]$.

*Harjutusi:* Koostada avaldised järgmiste reaktsioonide kiirustele:

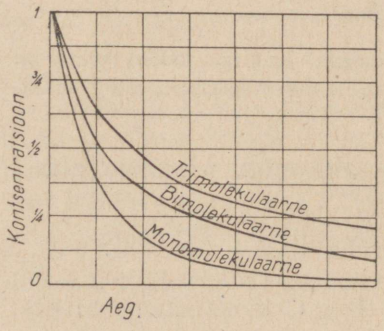
a) Kloorvesiniku (HCl) tekkimine $H_2$-st ja $Cl_2$-st.

b) Lämmastikoksüüdi (NO) lagunemine $N_2$-ks ja $O_2$-ks.

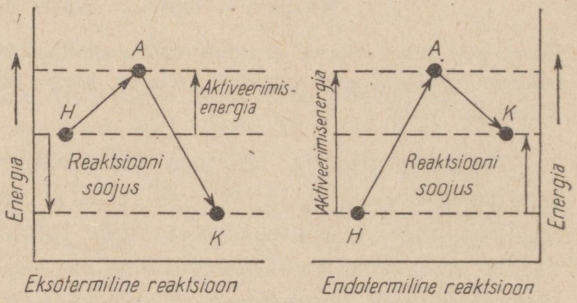
c) Lämmastikdioksüüdi ($NO_2$) tekkimine NO-st ja $O_2$-st.

1) Massitoimeseadusele lähedased ideed olid rajatud juba Berthollet' töödes. Ta ei suutnud neid üldistada ega õigesti väljendada, sest tol ajal polnud veel vahe kontsentratsiooni ja üldise ainehulga vahel selge. Lõpptulemusena Berthollet' lüüasaamisel poleemikas Proustiga heideti, nagu seda sageli juhtub, koos mitteõigega kõrvale ka kõik õige tema ideedes. Sel põhjusel tungis massitoimeseadus teadusse võrdlemisi hilja.

2) Teoreetiliselt on võimalik massitoimeseadust esitada t õ e n ä o s u s t e o o r i a järgmise juhtlause alusel: iseseisvate sündmuste üheaegse toimumise tõenäosus on võrdne nende igaühe tõenäosuse k o r r u t i s e g a. Selleks, et toimuks keemiline reaktsioon, on tarvilik reageerivate molekulide põrge, s. t. nende üheaegne asumine ruumi teatavas punktis. On ilmne, et sellise asumise tõenäosus ($w$) iga aine molekuli jaoks on pärivõrdeline tema kontsentratsiooniga, s. t. $w_A = a \cdot [A]$, $w_B = b \cdot [B]$ jne., kus $a$, $b$ jne. on vastavad võrdelisuse koefitsiendid. Siit üldine põrgete arv ajaühikus $u = w_A \cdot w_B \ \ldots = a[A] \cdot b[B] \ \ldots$ Kuid edukaiks, mis esile kutsuvad keemilise reaktsiooni, ei osutu mitte kõik sellised põrked, vaid ainult mingisugune nende murdosa, mille suurus ($\alpha$) oleneb antud välistel tingimustel ainult reageerivate ainete loomusest. Seepärast on reaktsiooni kiirus $v = \alpha \cdot u = a \cdot a[A] \cdot b[B] \ \ldots$ Ühendades kõik konstandid ($\alpha$, $a$, $b$ jne.) ühte, saamegi massitoimeseaduse. Kiiruse konstandi ($k$) arvuline väärtus väljendab reaktsiooni kiiruse sel momendil, kui reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutis on võrdne ühega.




Joon. 77. Reaktsiooni kiiruse olenevus tema järgust.




Joon. 78. Aktiveeritud reaktsioonide kulgemise skeem.

3) Ülalesitatust järgneb, et keemilise reaktsiooni kulgemise tõenäosus peab olema, üldiselt öeldes, seda suurem, mida väiksem arv osakesi reaktsioonist osa võtab. See osakeste arv määrab keemilise reaktsiooni j ä r g u. Nii nimetatakse reaktsioone, mis on tingitud ühe molekuli spontaansest lagunemisest, monomolekulaarseteks, kahe osakese põrkest tingituid — bimolekulaarseteks, kolme osakese põrkest tingituid — trimolekulaarseteks jne. Monomolekulaarseid reaktsioone esineb väga harva

ja neid arvestatakse aina üksikute kaupa. Bimolekulaarsed seevastu esinevad kõige sagedamini, kuna trimolekulaarsed on juba palju haruldasemad ja tetramolekulaarseid peaaegu ei esinegi. Reaktsiooni järku võib katseliselt määrata reageerivate ainete kontsentratsiooni muutumise järgi teatava aja vältel, sest et vastavate kõverate iseloomu määrab, kui teised tingimused jäävad võrdseks, nimelt reaktsiooni järk (joon. 77).

Olgu tähendatud, et tegelik reaktsiooni järk ei vasta alati sellele, mis peaks esinema tema lihtsaima summaarse võrrandi alusel. See toimub siis, kui protsess ei kulge vahetult selle võrrandi järgi, vaid vahepealsete staadiumide kaudu. Säärastel juhtudel määratakse kogu protsessi käik selle staadiumiga, mis toimub kõige aeglasemalt. Reaktsiooni järgu eksperimentaalne määramine annab niisiis võimaluse teha tähtsaid järeldusi küsimuse kohta protsessi kemismist.

4) Kuna gaasisegudes ja lahustes võivad vastamisi põrgata mistahes osakesed, on olukord teisiti keemilistes protsessides, mis toimuvad tahke aine osavõtul: on endastmõistetav, et viimane võib reaktsioonist osa võtta ainult oma p i n n a osakestega. Seepärast ei olene antud juhul ka reaktsiooni kiirus ruumalalisest kontsentratsioonist, vaid pinna suurusest. Reaktsiooni kulgemise tingimused on järelikult seda soodsamad, mida rohkem on peenestatud temasse lisatav tahke aine.

Peale reageerivate ainete kontsentratsiooni peab reaktsiooni kiirusele tunduvat mõju avaldama ka t e m p e r a t u u r; selle tõusmisel suureneb ju molekulide liikumise kiirus, millega seoses suureneb ka põrgete arv nende vahel.

Katse näitab, et t e m p e r a t u u r i t õ u s m i s e l i g a $10^0$ k o h t a s u u r e n e v a d r e a k t s i o o n i d e k i i r u s e d t a v a l i s e l t 2—4 k o r d a. Kooskõlas kineetilise teooriaga aga peab põrgete arvu suurenemine temperatuuri tõusmisel võrreldamatult väiksem olema, kui see tegelikult vastab sellistele reaktsioonide kiirenemistele.

See lahkuminek teooria ja katse vahel on siiski ainult näilik. Tõeliselt ei pea keemiline reaktsioon ühtede või teiste ainete vahel üldse tingimata toimuma i g a l nende osakeste kokkupõrkamisel. Võib toimuda rida selliseid kohtumisi, millede järel molekulid muutumatult lahku lähevad, teistel juhtudel aga, kui vastamisi põrkavad a k t i i v s e d molekulid, tekib nende vahel keemiline reaktsioon. Arusaadav, et selliste „edukate" kohtumiste suhtarv oleneb esmajärjekorras reageerivate ainete eneste loomusest. Seepärast võivad üksikute reaktsioonide kiirused ühesuuruse üldise molekulide põrgete arvu puhul väga erinevad olla. Teiselt poolt kasvab temperatuuri tõstmisel mitte ainult üldine põrgete arv, vaid ka edukate osa; seepärast suurenebki nii ruttu reaktsiooni kiirus soojendamisel. Aktiivsete molekulide arv ei kasva seejuures ühesugusel määral — ja siit tulenevadki erinevused üksikute reaktsioonide kiirenemisel.

5) Molekulide kokkupuute kestust nendel põrkamistel hinnatakse suurusjär-

guga $10^{-13}$ sekundit. Siit selgub ka, mispärast kokkupuute kestel jõuavad reageerida ainult küllalt reaktsioonivõimelised osakesed.

Eriti reaktsioonivõimelised, aktiivsed võivad olla eeskätt kõige „kiiremad" molekulid, mis omavad kokkupuute momendil rohkesti kineetilist energiat (vrd. joon. 62). Nendeks võivad olla ka veel ergastatud molekulid, millede mõningad elektronid asetsevad mitte normaalsel, vaid mingisugusel kõrgemal energeetilisel tasemel. Aktiivsed on lõpuks veel kõik molekulid, millede seesmine ehitus (aatomite tuumade vahemik jne.) on kokkupõrke momendil erinev püsivaimast. Kõigil neil juhtudel tingib molekuli energia küllus tema keemilise aktiivsuse tõusu.

6) Lähteosade aktiveerimiseks tarvisminev energia kannab vastava reaktsiooni *aktiveerimisenergia* nimetust. Nagu näha joonisel 78 esitatud skeemidest, eraldub algusproduktide (H) aktiivsesse olekusse (A) üleviimiseks kulutatud energia pärast seda täielikult või osaliselt uuesti lõpp-produktideks (K) siirdumisel. Seepärast ei olene *reaktsioonisoojus*, mida saab kindlaks määrata algus- ja lõpp-produktide energiate vahe kaudu, aktiveerimisenergiast. Ühtlasi on üksikutel juhtudel väga erineda võiv aktiveerimisenergia põhifaktoriks, mis määrab *reaktsiooni kiiruse*: mida suurem on see energia, seda vähem molekule omab teda antud temperatuuril ja seda aeglasemalt toimub siis reaktsioon.

***Katse 17.*** *Reaktsiooni kiiruse olenevus temperatuurist.* Katse tarvis võib kasutada katse 16 reaktsiooni. Laboratooriumi õhutemperatuur üles märgitud, valatakse 20 ml lahjendatud naatriumtiosulfaadilahusele juurde 20 ml lahjendatud väävelhapet (samades kontsentratsioonides kui katses 16) ja märgitakse ära sademe ilmumise aeg. Seda katset korratakse, soojendades mõlemaid lahuseid esmalt $10^0$ võrra üle toatemperatuuri (termomeeter), siis $20^0$ võrra. Kui iga juhu kohta on teada sekundite arv, mis möödus lahuste kokkuvalamisest kuni sademe ilmumiseni, siis on võimalik koostada diagramm, mis illustreerib reaktsiooni kiiruse olenevust temperatuurist. Selleks kantakse abstsissteljele katsete temperatuurid, ordinaatteljele aga katse kestuse ajale vastupidised suurused (s. t. 1 jagatud sekundite arvuga).

Kui temperatuuridel 600—$1000^0$ ühinevad vesinik ja hapnik plahvatusega, tekitades vee, siis, vastupidi, 4000—$5000^0$ temperatuuril laguneb vesi plahvatusega vesinikuks ja hapnikuks. Märkides seda skemaatiliselt saame:

$$\text{vesinik} + \text{hapnik} = \text{vesi}$$

($\rightarrow$ $1000^0$ temperatuuril; $\leftarrow$ $5000^0$ temperatuuril)

Arusaadav, et mõningatel temperatuuritingimustel peavad võimalikud olema mõlemad reaktsioonid: vee tekkimine ja tema lagunemine. See toimubki tõeliselt temperatuuride 2000—$4000^0$ vahemikus, kus *üheaegselt* toimub nii vee molekulide moodustumine vesinikust ning

hapnikust ja teiste veemolekulide lagunemine vesinikuks ja hapnikuks. Nendes tingimustes muutub vesiniku ja hapniku vastastikune reaktsioon niisiis märgatavalt p ö ö r d u v a k s. *Pöörduvateks nimetatakse üldse reaktsioone, mis toimuvad üheaegselt mõlemas vastupidises suunas.* Neid märgitakse kahe vastassuunalise noolega, nagu see on näha järgnevas vee tekkimise võrrandis:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

Mõlemate vastastikku pöörduvate reaktsioonide kiiruste jaoks võib koostada järgmise avaldise:

$$v_1 = k_1[H_2]^2\,[O_2] \text{ ja } v_2 = k_2[H_2O]^2$$

Arusaadav, et kui $v_1$ on suurem kui $v_2$, siis tekib teatava ajaühiku kestel veemolekule rohkem, kui neid laguneb. Vastupidi, kui $v_1 < v_2$, siis laguneb molekule rohkem, kui neid tekib. Lõpuks, kui $v_1 = v_2$, on lagunevate ja tekkivate molekulide arv ajaühiku kestel ühesuurune.

Oletame, et me soojendame vesiniku ja hapniku segu 3000°-ni. Et esimesel momendil veel ei ole vee molekule, siis $v_2 = 0$. Vastupidi, $v_1$ kiirus on suur, sest vesiniku ja hapniku molekule on palju. Järgmisel momendil, kui osa neist jõudis ühineda, muutub $v_2$ kiirus juba märgatavaks, $v_1$ kiirus aga väheneb natuke (sest vaba vesiniku ja hapniku kontsentratsioon segus muutub väiksemaks). Ühes vee edaspidise tekkimisega suureneb järjest $v_2$, $v_1$ aga väheneb. Lõpuks saabub selline moment, kus mõlemad kiirused muutuvad võrdseks.

Kui oleksime lähtunud mitte vesinikust ja hapnikust, vaid veest, oleksime samal viisil jõudnud samadele tulemustele. Nii ühel kui teisel juhul kujuneb mõlemate reaktsioonide kiiruse võrdsuse puhul välja k e e m i l i n e t a s a k a a l, mida väliselt iseloomustab see, et püsivatel tingimustel jäävad vesiniku, hapniku ja vee (veeauru) kontsentratsioonid määramata ajaks muutumatuks.

Vaadeldust nähtub, et *keemiline tasakaal on õieti dünaamiline tasakaal:* ta pole tingitud sellest, et temani jõudes lakkab protsess, vaid sellest, et mõlemad reaktsioonid kulgevad vastastikku ü h e s u g u s e kiirusega. Ühtlasi toimub kogu aeg vee molekulide tekkimine kui ka nende lagunemine, kuid ajaühiku kestel tekkivate molekulide arv on võrdne lagunevate arvuga. Seepärast tundubki meile, et süsteemis ei toimu mingisuguseid muutusi.

7) Keemilise tasakaalu praktiliseks uurimiseks rakendatakse rida mitmesuguseid meetodeid. Üks kõige üldisemaid on tasakaalu „külmutamine". Nimetatud meetod on rajatud sellele, et küllalt madalal temperatuuril langeb reaktsiooni kiirus

praktiliselt nullini. Kui näiteks raskesti sulavasse metalltorusse sulgeda vesiniku ning hapniku segu ja hoida seda mõni aeg 2000° temperatuuril, siis tekib torus sellele temperatuurile vastav tasakaal ühelt poolt vesiniku ja hapniku ning teiselt poolt veeauru vahel. Toru väga kiire jahutamise aegu ei jõua tasakaal paigalt nihkuda, edaspidi ei nihku ta aga sellepärast, et madalal temperatuuril toimuvad reaktsioonid äärmiselt aeglaselt. Seetõttu võib toru sisaldise võtta analüüsimisele, mis annabki tasakaaluseisundile 2000° temperatuuril vastavad lõpptulemused. Harilikult korratakse katset kontrolliks, saavutades tasakaalu teisest küljest — nimelt sel teel, et meie näites esialgu suletakse torusse mitte vesiniku ja hapniku segu, vaid vesi. Mõlema sellise katse lõpptulemused peavad ühte langema, sest üks ja sama tasakaaluseisund on saavutatav mõlemalt poolt.

Kasutades eeltoodud avaldisi otseste ja vastupidiste reaktsioonide kiiruste jaoks, võime läheneda üsna tähtsale mõistele — tasakaalukonstandile. Et tasakaalu puhul $v_1 = v_2$, saame vastavalt:

$$k_1[H_2]^2[O_2] = k_2[H_2O]^2$$

Jagades mõlemad võrrandi pooled $k_1(H_2O)^2$-ga, saame:

$$\frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{k_2}{k_1}$$

Kuid jagatis, mis saadakse kahe (antud välistel tingimustel) muutumatu suuruse — $k_2$ ja $k_1$ jagamisel teineteisega, on samuti muutumatu suurus. Teda nimetatakse tasakaalukonstandiks ja märgitakse tähega $K$. Sel viisil saame:

$$\frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2} = K$$

Sellest kasvab välja praktiline reegel avaldiste koostamiseks tasakaalukonstantide jaoks: murru lugejaks kirjutatakse ainete kontsentratsioonide korrutis võrrandi vasakpoolsest osast, nimetajaks aga — parempoolsest osast (või vastupidi). Seejuures sisaldub iga reageeriva aine kontsentratsioon astmes, mis on võrdne tema osakeste arvuga reaktsiooni võrrandis. Tasakaalukonstandi arvulist tähendust iseloomustab tasakaaluseisund antud temperatuuril ja ta ei muutu reageerivate ainete kontsentratsioonide muutumisega.

***Harjutusi:*** Koostada avaldised tasakaalukonstantide jaoks järgmistele pöörduvatele avaldistele:

a) Dilämmastiktetroksüüdi moodustumine lämmastikdioksüüdist:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

b) Lämmastikdioksüüdi moodustumine lämmastikust ja hapnikust:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

c) Vahetusreaktsioon: $NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl$

Tasakaalukonstantidega seotud kvantitatiivsed arvutlused on küllalt komplitseeritud ja moodustavad ühe tähtsaima osa füüsikalises keemias. Aga kvalitatiivselgi kujul annab avaldis tasakaalukonstandi jaoks väärtuslikke näpunäiteid selle kohta, kuidas tasakaalusüsteemi ühe aine kontsentratsiooni muutumine mõjub ülejäänud ainete kontsentratsioonile. Kui me näiteks süsteemi $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ sisaldavasse nõusse lisaksime vesinikku, siis suureneks seeläbi tema kontsentratsioon ja ühes sellega lugeja suurus tasakaalukonstandi jaoks ülaltoodud avaldises. Kuid konstandi väärtus peab jääma muutumata temperatuuril püsivaks. See võib toimuda sel juhul, kui osa juurdelisatud vesinikku ühineb hapnikuga, mille lõpptulemusena lugeja väheneb ja nimetaja suureneb. Arusaadav, et selline ühinemine peab jätkuma niikaua, kui saavutatakse endine $K$ arvuline väärtus. See tähendab aga praktiliselt seda, et tahtes antud välistel tingimustel võimalikult täielikult kasutada hapnikku, võime saavutada selle eesmärgi, suurendades vesiniku kontsentratsiooni. Vastupidi, selleks, et võimalikult täielikult kasutada vesinikku, on tarvilik süsteemi lisada liigosa hapnikku.

Sama efekti — ühe reageeriva aine paremat kasutamist — on võimalik mõningatel juhtudel saavutada ka teisel teel, nimelt kunstlikult vähendades ühe reaktsioonisaaduse kontsentratsiooni. Kui me näiteks oleksime seadnud eesmärgiks võimalikult suure hulga vee lagunemise ja vaba hapniku väljatuleku, siis oleks seda võimalik teostada, sulgedes vaadeldava tasakaalusüsteemi plaatina- või pallaadiumnõusse. Et kõrgetel temperatuuridel vesinik kergesti läbi nende metallide tungib, siis väheneks tema kontsentratsioon nõus kogu aeg. Aga et antud temperatuuril suurus $K$ püsivaks jääb, peaks vesiniku kontsentratsiooni vähenemine enesega paratamatult kaasa tooma vee edasise lagunemise ja nõusse vaba hapniku kogunemise.

***Katse 18.*** Kontsentratsioonide mõju keemilisele tasakaalule. Raudkloriidi- ($FeCl_3$) ja kaaliumrodaniidi- (KSCN) lahuse reageerimisel tekivad intensiivselt punaseks värvunud raudrodaniid ja värvusetu kaaliumkloriid:

$$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

See reaktsioon on pöörduv. Tema tasakaalukonstandi avaldis omab järgmise kuju:

$$\frac{[FeCl_2] \cdot [KSCN]^3}{[Fe(SCN)_3] \cdot [KCl]^3} = K$$

On ilmne, et $FeCl_3$ ja KSCN kontsentratsiooni suurendamisel suureneb ka $Fe(SCN)_3$ kontsentratsioon. Vastupidi, KCl kontsentratsiooni suurendamisel peab $Fe(SCN)_3$ kontsentratsioon vähenema. Nii seda kui ka teist saab jälgida lahuse värvuse intensiivsuse muutumise järgi.

Ühele liitrile veele lisatakse 10 ml $FeCl_3$- (1 : 60) lahust ja 10 ml KSCN- (1 : 100) lahust. Saadud punane vedelik jaotatakse 4 ossa; ühele lisatakse siis veel pisut $FeCl_3$, teisele — KSCN, kolmandale — natuke KCl-lahust, neljas jäetakse võrdluseks. Kahes esimeses osas muutub värvus märksa intensiivsemaks, kolmandas aga kaob peaaegu täiesti.

Seni oleme vaadelnud tasakaalusüsteeme püsivail väliseil tingimustel. Üldise formulatsiooni väliste tingimuste muutumise mõju kohta annab Le Chatelier' printsiip (1884. a.), mida võib väljendada järgmiselt: *kui tasakaalus olevale süsteemile avaldab mõju väline tung, siis nihkub tasakaal kõrvale, sinna, kuhu juhib see tung, ja niikaua, kuni süsteemis suurenev vastutung on muutunud võrdseks välise tungiga.* Le Chatelier' printsiip on erakordselt lai ja haarab nii keemiat kui ka füüsikat. Seepärast nimelt on tema formulatsioon natuke laialivalguv. Lähemalt vaatleme teda keemiale tähtsaimate väliste tingimuste — temperatuuri ja rõhkude käsitlemisel.

Võrrand $2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137$ kcal näitab, et vesinik ühineb hapnikuga käsikäes soojuse eraldumisega, aga vesi laguneb elementideks soojuse neeldumise saatel. Arusaadav, et mida rohkem lisame soojust väljastpoolt, seda enam ta soodustab vee lagunemist, s. t. endotermilist reaktsiooni. Vastupidi, süsteemilt soojuse äravõtmine jahutamise teel raskendab vee lagunemist ja soodustab seega täielikumat vesiniku ja hapniku ühinemist, s. t. eksotermilist reaktsiooni. Kui vaadeldav süsteem on mingisugusel temperatuuril tasakaalus ja kui teda hakata soojendama veel kõrgema temperatuurini, siis nihkub tasakaal vastavalt kõrvale suure hulga vesiniku ja hapniku tekkimisega. Kuid massitoimeseaduse põhjal kiireneb samaaegselt ka nende ühinemise reaktsioon, mis toimub soojuse eraldumisega, s. t. süsteem ise hakkab ajaühikus ikka rohkem ning suuremal hulgal soojust eraldama. Arusaadav, et uus tasakaal saavutatakse siis, kui vaba vesiniku ja hapniku kontsentratsioon kasvab niivõrd, et nende reageerimisel eralduv soojushulk saab võrdseks sama aja vältel juurdevoolavaga. Üldiselt järgneb, et tasakaalse süsteemi tasakaal nihkub soojendamisel endotermilise reaktsiooni suunas, jahutamisel — eksotermilise suunas. See reegel kujutab enesest van't Hoff'i seadust, mis osutub, nagu nähtub esitatust, Le Chatelier' printsiibi üksikjuhuks.

**Harjutusi:** Kuhupoole nihkuvad temperatuuri tõstmisel järgmiste pöörduvate

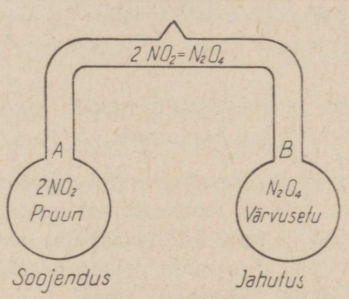
reaktsioonide tasakaalud:

a) $3O_2 + 68$ kcal $= 2O_3$

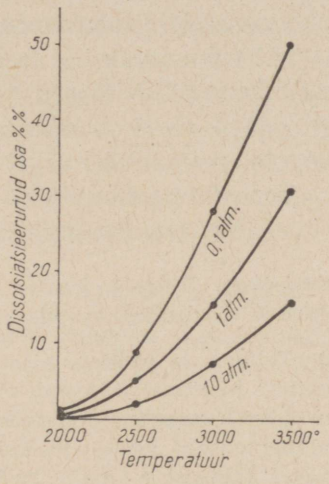
b) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 47$ kcal

c) $N_2 + O_2 + 41$ kcal $= 2NO$

***Katse 19.*** Temperatuuri mõju keemilisele tasakaalule. Katset võib teostada, kui on olemas klaastoru (joon. 79) ühes sellesse kinnijoodetud lämmastikdioksüüdiga. Harilikul temperatuuril leiab aset pöörduv reaktsioon: $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 5{,}5$ kcal. Lämmastikdioksüüd ($NO_2$) on tumepruun, dilämmastiktetroksüüd ($N_2O_4$) on värvusetu. Nende mõlemate ainete segu on, olenevalt nende suhtelisest hulgast, värvuselt kahvatukollane kuni pruun. Kui kera *A* lasta keeva vee nõusse, kera *B* aga külma vee nõusse, siis nihkub tasakaal esimeses $NO_2$ suunas, teises $N_2O_4$ suunas, mida on võimalik kontrollida gaasi värvuse järgi.




Joon. 79. Temperatuuri mõju keemilisele tasakaalule.




Joon. 80. Vee termilise dissotsiatsiooni tasakaalud.

Muutuste korral, mis on tingitud välisest rõhust gaasisarnasele süsteemile vastavalt Le Chatelier' printsiibile, peab toimuma süsteemi ruumala muutumine. Rõhu suurenemisel ruumala väheneb, vähenemisel aga suureneb. Kuid süsteemi $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ jaoks on meil võrrandi vasakpoolses osas 3 molekuli (2 vesiniku ja 1 hapniku molekul), parempoolses aga 2 molekuli (veeauru molekulid). Rakendades Avogadro seadust leiame, et kui kõik vesi oleks lagunenud vesinikuks ja hapnikuks, siis peaks süsteem täitma 3 ruumala, kui aga, vastupidi, sugugi ei oleks lagunemist vesinikuks ja hapnikuks, siis 2 ruumala. Faktiliselt peab süsteemiga täidetud ruumalade arv olema mingi vahepealne, mis on olenev tasakaaluseisundist, kusjuures tasakaalu nihkumine vee tekkimise suunas tingib ruumala vähenemise, vee lagunemise suunas — suurenemise.

Seega nihkub välise rõhu suurenemisel süsteemile $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ tasakaal temas vee tekkimise suunas, vähenemisel — tema suurema lagunemise suunas. Joonisel 80 on näidatud tasakaal vee dissotsieerumisel vesinikuks ja hapnikuks mitmesugustel temperatuuridel ja rõhkudel. Kui võrrelda dissotsiatsiooni mingisugusel kindlal temperatuuril, siis on võimalik näha rõhu suurenemise ja vähenemise mõju võrreldes harilikuga (1 at).

Nagu vee dissotsieerumisel eespoolvaadeldud juhul, nii mõjub väline rõhk ka kõigile teistele gaasidevahelistele pöörduvatele reaktsioonidele, mis toimuvad seoses ruumala muutumisega. Muutumine on aga tingitud erinevast molekulide arvust vasakpoolses ja parempoolses reaktsioonivõrrandi osas. Siit tuletub Le Chatelier' printsiibi sõnastis rõhu mõju kohta pöörduvate gaasireaktsioonide tasakaalule: *rõhu suurenemisel nihkub tasakaal väiksema arvu molekulide moodustumise suunas, vähenemisel — suurema suunas.* Arusaadav, et kui üldine gaasiliste ainete molekulide arv on katse tingimustes reaktsioonivõrrandi vasak- ja parempoolses osas ühesuurune, siis ei avalda rõhu muutumine mõju keemilise tasakaalu seisundile.

***Harjutusi:*** Näidata, kuidas rõhu muutmine avaldab mõju nende pöörduvate reaktsioonide tasakaaluseisundile, mis on toodud eelmises harjutuses.

8) Tahkete ja vedelate ainete ruumalad muutuvad reaktsiooniprotsessis ainult tähtsusetult; seepärast mõjustab rõhu muutumine vaevalt tasakaalu nihkumist sellistes (nn. „kondenseeritud") süsteemides. Segajuhtudel aga, kui tasakaalus on ühendeid mitmesuguseist agregaatolekuist, on tasakaalule rõhu mõju arvestamiseks katse tingimustes tähtsust ainult gaasiliste ainete molekulide arvul.

***Näide.*** Kuidas mõjub rõhu suurenemine reaktsiooni $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ tasakaalule? Kui arvutaksime kõik molekulid, saaksime kaks ruumala vasakpoolses osas ja niisama palju parempoolses. Sellest järeldaksime, et rõhk ei avalda mõju selle reaktsiooni tasakaalule.

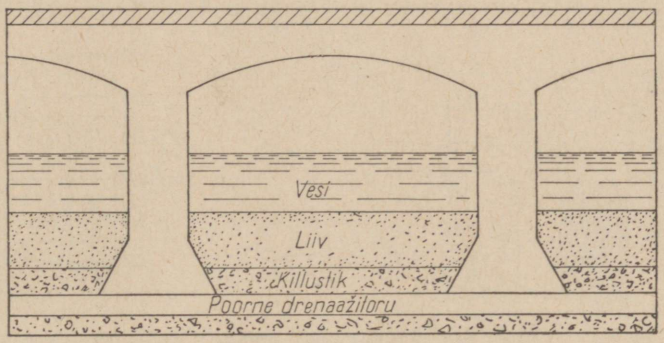
Ometi pole see õige, sest reaktsioonivõrrandis esineb peale gaaside — $CO_2$ ja CO — veel tahke aine: vaba süsinik. Seepärast on vasakpoolses osas üks ruumala, parempoolses aga kaks. Siit järgneb, et rõhu suurenemisel nihkub tasakaal selles suunas, kus süsinikmonoksüüd (CO) laguneb süsinikuks ja süsinikdioksüüdiks.

9) Mida rohkem muudame temperatuuri (või rõhku), seda suurem on keemilise tasakaalu nihkumine. Vastupidi, temperatuuri muutumisel lõpmatu väikese suuruse võrra nihkub ka tasakaal vastava lõpmatu väikese suuruse võrra. Nõnda osutub tema nihkumise protsess pidevaks. Ometi on see pidevus ainult näilik. Ta on tingitud sellest, et isegi see tühine, meie poolt vaevalt märgatav keemiline muutus on seoses miljardite molekulide muutumisega. Arusaadav, et ei või toimuda väiksemat tasakaalu nihkumist kui see, mille annab ühe molekuli keemiline muutumine; iga teissugune peab vastama täisarvu molekulide muutumisele; järelikult toimub tasa-

kaalu nihkumine tõeliselt hüpetega, kuid niivõrd väikestega, et meie tajus liitub rida selliseid hüppeid üheks pidevaks protsessiks.

Kui mingisuguse pöörduva reaktsiooni tasakaal nihkub õige tugevasti ühes suunas, siis näib ta meile antud tingimustes *pöördumatu* olevat, s. t. selline, mis võib toimuda ainult ühes suunas. Seesugune olukord on meil näiteks vesiniku ja hapniku ühinemise reaktsiooni puhul madalatel temperatuuridel, kus meile näib, et vaba vesiniku ja hapniku molekule ei jää üldse järele. Tõepoolest aga leidub neid ikkagi, kuid väga vähesel hulgal, kusjuures neid ajaühikus tekib niisama palju, kuipalju neid ühineb veeks. Niiviisi osutuvad see ja ka teised pöörduvad reaktsioonid tõeliselt sellisteks kogu nende temperatuuride intervallis, milledel üldse võivad esineda vaadeldavad ained. Praktiliselt aga märkame seda pöörduvust ainult kitsamas intervallis, näiteks vee moodustumise reaktsiooni puhul (harilikul rõhul) 2000 ja 4000° vahel. Sellisel laiemal vaatlemisel selgub, et rõhuv enamik keemilisi protsesse kuulub pöörduvate tüüpi, kuid nad on sageli niivõrd ühele tasakaalu poolele nihutatud, et nende pöörduvust ei märgata praktiliselt enne, kui väliseid tingimusi on vastavalt muudetud. Nimelt see pöörduvate reaktsioonide levimus tingib keemias tasakaalude ja nende nihete seaduste uurimise erilise tähtsuse.

**§ 4. Vesi.** Looduslikud veed on alati lisanditega reostatud. Ühed neist lisandeist on hõljuvas, teised lahustunud olekus. Suuremast osast esimestest võib vesi vabaneda sadestamise teel või kiiremini — filtreeri-

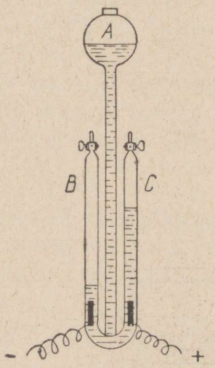



Joon. 81. Vee liivfiltri skeem.

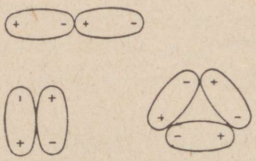
misel läbi paksude liiva- ja muude kihtide (joon. 81). Laboratooriumis kasutatakse selleks otstarbeks harilikult *filterpaberit*. Mittelenduvaist lahustunud aineist eraldatakse vesi aetamisega ehk destilleerimisega. Sel viisil saadud vett nimetatakse *destilleeritud veeks*.

Destillatsioonil puhastatud vesi on vaba ainult mittelenduvaist lisandeist. Lenduvaist püütakse teda vabastada sellega, et enne destilleerimist vette lisatakse mitmesuguseid aineid, mis nende lisanditega keemiliselt reageerivad ja annavad nendega mittelenduvaid reaktsiooniprodukte. Esimesed destilleeritud vee annused sisaldavad aga ka siis veel temas lahustunud õhugaase. Nendel harvadel juhtudel, kus viimaste manulus on kahjulik, ei koguta neid annuseid. Nagu destillatsiooni enese puhul klaasnõudes, samuti ka kauaaegsel alalhoidmisel neis nõudes saastub destilleeritud vesi klaasist temasse siirduvatest leelistest. Vee ulatuslikku tarvitamist (eriti arstimite valmistamisel) need lahustunud leelised ei kahjusta, sest nende sisalduvus on tähtsusetult väike. Ainult mõningate kõige täpsemate teaduslikkude katsete jaoks on tarvilik niisugune vesi, mis on täielikult lisanditest vaba. Sellisteks puhkudeks saadakse ning säilitatakse destilleeritud vett kvartsist, tinast ja hõbedast nõudes.

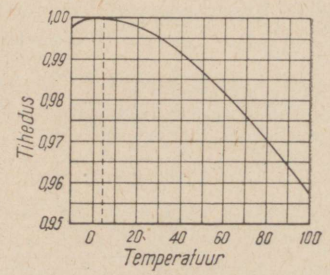
Puhas vesi ei juhi peaaegu üldse elektrivoolu. Teda iseloomustab kõigi vedelate ja tahkete ainete seas kõige suurem soojusemahtuvus, s. t. vee soojendamiseks tuleb kulutada rohkem soojust kui võrdse hulga mõne teise vedeliku või tahke keha soojendamiseks sama arvu kraadide võrra. Vastupidi, jahutamisel mõne kraadi võrra vabaneb temast rohkem soojust kui ükskõik millise tahke või vedela aine võrdsest hulgast.




Joon. 82. Hofmanni aparaat.



Joon. 83. Polaarsete molekulide assotsiatsiooni skeeme.




Joon. 84. Vee tiheduse olenevus temperatuurist.

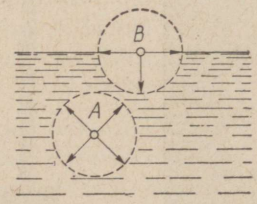
Kaalu järgi sisaldab vesi 11,11% vesinikku ja 88,89% hapnikku. Tema tekkimisel elementidest ühinevad ühe ruumala hapnikuga kaks ruumala vesinikku. Muidugi samas vahekorras on elementide ruumalad ka vee lagunemisel.

1) Viimast on eriti soodus jälgida, kasutades Hofmanni aparaati (joon. 82), kus väävelhappega hapustatud vesi laguneb elektri alalisvoolu toimel. Esialgu täidetakse ääreni mõlemad jaotistega torud *B* ja *C*, aga vastavalt gaaside tekkimisele tõrjutakse vedelik kerasse *A*. Negatiivsel poolusel (katoodil) eraldub vesinik, positiivsel (anoodil) hapnik. Et mõlema gaasi lahustuvus vees on väike, ei tarvitse praktiliselt seda arvestadagi.

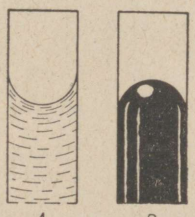
Veeauru molekulkaalu määramine näitab seda, et temale vastab lihtsaim valem — $H_2O$. Vastupidi, vedelas olekus on vesi assotsieerunud, s. t. tasakaalus lihtsate molekulidega sisaldab ta ka komplitseeritumaid moodustisi, mis vastavad üldisele valemile $(H_2O)_z$. Assotsiatsioon on tingitud vee molekulide suurest polaarsusest. Mitmesugused selliste polaarsete molekulide assotsiatsiooni skeemid on toodud joonisel 83.

Vedel vesi on õhukeste kihtidena värvusetu, paksud kihid on helesinise-roheka värvusega. Vastandina peaaegu kõigile teistele ainetele, millede tihedus jahtumisel kogu aeg suureneb, on vee tihedus kõige suurem $+4^0$ temperatuuril (joon. 84). See tiheduse anomaalia (kõrvalekaldumine üldisest reeglist) on tõenäoselt tingitud mitmesugusest vee assotsiatsiooni astmest erinevatel temperatuuridel. Oletatakse, et vesi koosneb $0^0$ temperatuuril suuremalt osalt $(H_2O)_3$-st, tema soojendamisel aga $+4^0$ni lähevad kolmekordsed molekulid üle $(H_2O)_2$-ks, millega kaasas käib erikaalu suurenemine.

Edasisel soojendamisel läheb ülekaal ikka rohkem lihtsate molekulide kätte ja erikaal väheneb alatasa. Lihtsa assotsieerumata veemolekuli — $H_2O$ — jaoks on soovitatud tarvitada nimetust „hüdrool". Tiheduse anomaaliat katsutakse järelikult seletada „dihüdrooli" kõige suurema erikaaluga.




Joon. 85. Pindpinevuse tekkimise skeem.




Joon. 86. Meniskide vorme.

2) Et vee molekulid tugevasti üksteise külge tõmbuvad, iseloomustab vee pinda hiiglasuur pindpinevus. Selle tekkimise teeb mõistetavaks joon. 85. Vedeliku sees olev molekul *A* asetseb igalt poolt naaberosakeste ühtlase külgetõmbe mõju all. Seevastu on pinnal asetsev molekul *B* mõjustatud ainult alumiselt küljelt ja tõmmatakse seega vedeliku sisse. Seepärast asub kogu pind teatavas pinevusseisundis.

Pindpinevuse mõjul püüab väike hulk vett omandada kera kuju, mis vastab antud ainehulga jaoks kõige väiksemale võimalikule pinnasuurusele. Kera kujule lähenemine esineb seda suuremal määral, mida nõrgemaks osutub raskustung, s. t. mida väiksem on tilga kaal. Sel kombel on väga väikese tilgakese kuju täpselt lähedane kera omale. Suuruse poolest vastavatel ainete tilkadel, millede pindpinevus on suurem kui veel, on veel enam kera kuju, näit. elavhõbedal.

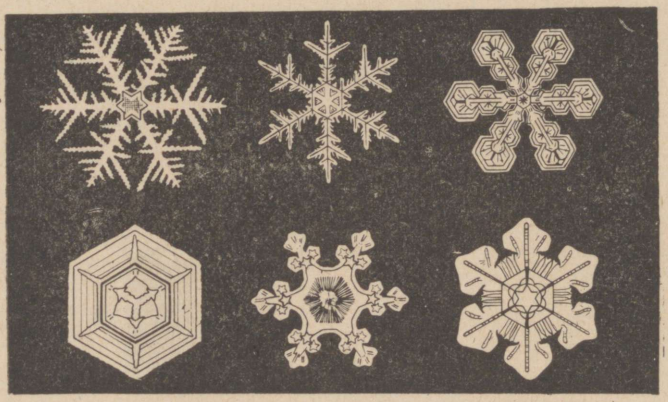
3) Vedeliku kokkupuutel mingisuguse temas mittelahustuva tahke ainega, näiteks klaasiga, võivad esineda kaks juhtu. Kui vedeliku molekulide tõmbejõud on tahke aine molekulide suhtes tugevam kui ükstеise suhtes, siis on klaastorus oleva vedeliku menisk (s. t. õhuga kokkupuute pind) nõgus (*A*, joon. 86), vastasel korral aga kumer (*B*). Esimene juhtum leiab aset näiteks vee, teine elavhõbeda puhul. Tavaliselt räägitakse, et vesi „märgab" klaasi, elavhõbe aga „ei märga". Kui klaastoru sisepind katta parafiiniga, siis vesi ei märga teda ja meniski kuju osutub kumeraks.

Madalatel temperatuuridel aurub vesi võrdlemisi aeglaselt, soojendamisel suureneb tema auru rõhk kiiresti.

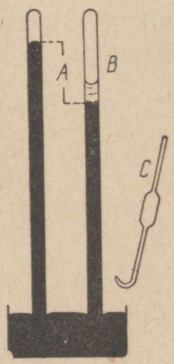
Veeauru rõhk (Hg mm-tes)

| Temperatuur | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 75 | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Auru rõhk | 4,6 | 6,5 | 9,2 | 12,8 | 17,5 | 23,8 | 31,8 | 42,2 | 55,3 | 71,9 | 92,5 | 289,1 | 760,0 |

Kui mingis kinnises ruumis vedela vee peal lasub õhk, siis vastab seal veeauru osarõhk juuresoleva tabeli arvudele. Selline õhk on veeauruga



Joon. 87. Lumehelvete vorme.




Joon. 88. Auru-rõhu määramine.

küllastunud — antud temperatuuril ei saa õhk veeauru rohkem sisaldada. Harilikult sisaldab õhk ainult $^1/_2$ kuni $^2/_3$ veeauru võimalikust maksimaalsest hulgast.

Sellise, veeauruga küllastumatu õhu aeglasel jahtumisel saavutatakse küllastumus; pärast seda hakkab liigne veeaur eralduma udu näol või — tugeval jahtumisel — vihmana. Kui kogu protsess toimub madalamatel temperatuuridel, saadakse vastavalt härmatis või lumi. Joonisel 87 on näidatud mõningad nendest haruldaselt ilusatest vormidest, mida omandavad üksikud lumehelbed oma tekkimisprotsessil.

Kui mingi vedeliku auru rõhk võrdub välisrõhuga, siis hakkab vedelik keema. Seepärast on vee jaoks keemistemperatuur atmosfäärirõhu (760 mm) all võrdne 100°-ga. Rõhu vähendamisel ta muidugi alaneb, suurendamisel aga tõuseb. Järgnevalt on toodud mõningad andmed kõrgete rõhkude jaoks:

| Rõhk (at) | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vee keemistäpp | 100 | 121 | 144 | 159 | 171 | 180 | 213° |

4) Paljude vedelikkude auru rõhku on võimalik määrata pikkade (enam kui 76 cm pikkuste) eudiomeetriliste torude abil. Esialgu täidetakse kaks sellist toru (joon. 88) täielikult elavhõbedaga ja lastakse avaustpidi elavhõbedanõusse. Seejuures jääb elavhõbe tasemele, mis on vastav atmosfäärirõhule, tema peale aga jääb tühjus (Torricelli tühjus). Ühesse nõnda ettevalmistatud torudest (näiteks *B*-sse) lastakse natuke uuritavat ainet. Vastavalt tema auru rõhu suurusele (antud temperatuuril) alaneb torus *B* elavhõbeda tase. Selle alanemise suurus (*h*) näitabki auru rõhku. Täpsete katsete puhul tuleb paranduseks lahutada torus *B* oleva uuritava vedeliku kaal. Selleks on tarvilik tema kihi kõrgus (mm) korrutada uuritava vedeliku ja elavhõbeda erikaalu vahekorraga ja saadud mm-te arv lahutada suurusest *h*. Kogu seadeldist vastavalt soojendades või jahutades on võimalik määrata aurude rõhke mitmesugustel temperatuuridel.

***Katse 20.*** Vedelikkude aururõhud. Kui kolm toru on vastavalt ülalesitatule ette valmistatud, viiakse kõvera otsaga pipeti abil (joon. 88, *C*) ühte neist natuke vett, teise — eetrit. Elavhõbeda tasemete kõrguste kõrvutamisest tema kõrgusega võrdluseks jäetud kolmandas torus on näha, et eetril on auru rõhk märksa suurem kui veel. Kui põleti leeki ettevaatlikult viia vett sisaldava toru ümber, on võimalik jälgida soojendamise mõju auru rõhule.

5) Kui vesi vabastada temas lahustunud gaasidest ja teda siis ühtlaselt soojendada, hoidudes raputamisest, on võimalik saavutada temperatuuri märksa üle 100°, ilma et vesi keema hakkaks. Kui sellist ülekuumendatud vett segada, hakkab ta kohe tormiliselt keema. Ülekuumendamise nähtustega vähem teraval kujul tuleb tegemist teha mitmesuguste vedelikkude keetmisel; sel juhul keevad need „tõugeti". Ülekuumendamise ja sellega seoses olevate nähtuste vältimiseks lisatakse vedelikule sageli väga peeni („kapillaarseid") klaastorukesi, sest et nendesse peatuma jäänud õhk soodustab ühtlast keemist.

6) Ainete üleviimisel vedelast gaasilisse olekusse on tarvilik kulutada tööd molekulide vastastikuse külgetõmbejõu ületamiseks. Selle jõu suurust, avaldatud soojusenergia ühikutena, nimetatakse antud aine aurumissoojuseks. See oleneb

temperatuurist, millel toimub aurumine, kusjuures ta väheneb vastavalt temperatuuri tõusmisele, kuna ta kriitilisel temperatuuril (veel + 374°) on võrdne nulliga. Vee jaoks omame 100° temperatuuril:

$$\{H_2O\} + 9{,}7 \text{ kcal} = (H_2O)$$

Vastupidi, auru muutumisel vedelikuks eraldub niisama suur soojushulk. Ülekuumendamise puudumisel ei saa vedel vesi atmosfäärirõhu all soojeneda üle 100°, sest kõik liigne soojus tarvitatakse aurumiseks.

Vee jahutamisel 0°-ni siirdub ta tahkesse olekusse — jääks. Jää on värvusetu. Tema erikaal on u. 0,92, s. t. ta on veest kergem. See asjaolu omab väga suure tähtsuse looduses, sest sellest tingituna ei vaju veekogude peale tekkiv jää põhja, vaid jääb pinnale ja kaitseb sügavamaid veekihte edasi jahtumast. Kui jää oleks veest raskem, moodustaksid kõik paras- ja külmvöö veekogud jäämasse, mis ainult suvisel ajal pinnalt sulaksid. Siin, samuti kui vedela vee tiheduse puhul, on vee omadused anomaalsed, sest valdaval enamikul aineil on tihedus tahkes olekus suurem kui vedelas.

Kui jahutamist toimetada ettevaatlikult, hoides vett rappumast, siis on võimalik teda alla jahutada, s. t. saada temperatuure alla nulli, ilma et tekiks jää. Ometi asub selline *allajahutatud* vesi mittepüsivas (*metastabiilses*) olekus; kui temasse jääkristall lisada või teda ka ainult raputada, muutub ta korraga tahkeks.

Nagu vesi, nii võib ka jää auruda. Näiteks on hästi teada, et märg pesu kuivab ka kange külma käes. Jää aurumise protsess toimub aga palju aeglasemalt kui vee oma, sest tema auru rõhk on madalatel temperatuuridel õige madal.

Jää auru rõhk (Hg mm-tes)

| Temperatuur | —50 | —30 | —20 | —10 | —8 | —6 | —4 | —2 | 0° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Auru rõhk | 0,03 | 0,3 | 0,8 | 1,9 | 2,3 | 2,8 | 3,3 | 3,9 | 4,6 |

Nagu toodud tabelist näha, tõuseb jää auru rõhk 0° temperatuuril 4,6 mm, s. t. saab võrdseks vedela vee auru rõhuga samal temperatuuril. Seoses sellega võib sulamistemperatuuri määrata kui sellist temperatuuri, millel aine auru rõhud tahkes ja vedelas olekus muutuvad võrdseks.

Jää aurumine ei osutu sugugi erandiks. Mingisugune (harilikult tähtsusetu ja otsekoheselt mittemõõdetav) auru rõhk lasub igal tahkel ainel. Üksikjuhtudel on see nii suur, et muutub kergesti märgatavaks. Näiteks võib olla kas või naftaliin, mida tarvitatakse riiete kaitseks koide vastu.

Et tasakaalusüsteemis *vesi* ⇆ *jää* on jää ruumala suurem sama hulga vee omast, võime oodata, et rõhu suurendamisel vastavalt Le Chate-

lier' printsiibile tasakaal nihkub vasakule. See tähendab praktiliselt, et kõrgetę rõhkude puhul sulab jää mitte null kraadil, vaid mõningatel madalamatel temperatuuridel. Tõeliselt näitab katse, et näiteks 1000-atmosfäärise rõhu all sulab jää —8° temperatuuril. Nagu sellest näitest näha, on sulamispunkti nihkumine väga vähe märgatav. Seletatav on see sellega, et jää ruumala on ainult natuke suurem sama hulga vee ruumalast.

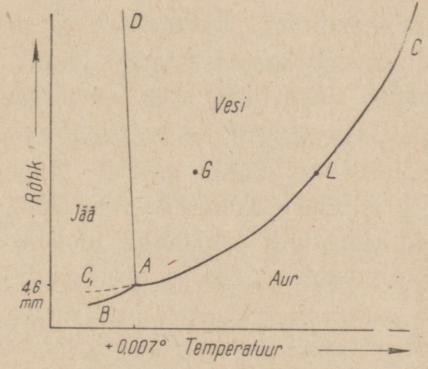
7) Nagu aurumise puhul, nii ka jää sulamisel ei tõuse temperatuur üle 0° sellepärast, et kõik liigne väljastpoolt saadav soojus kulub sulamiseks (s u l a m i s s o o j u s):

$$[H_2O] + 1{,}4 \text{ kcal} = \{H_2O\}$$

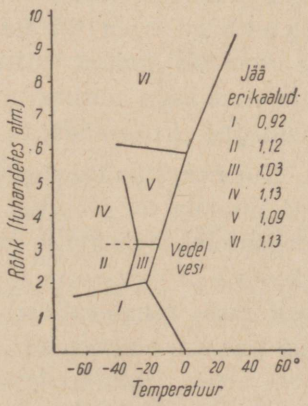
Vastupidi, vee külmumisel eraldub samasugune soojushulk.

***Katse 21.*** J ä ä s u l a m i s s o o j u s. Kui jää sulamist esile kutsuda, ilma et soojust väljastpoolt lisanduks, siis peab lõpptulemuseks olema märgatav temperatuuri langemine. Seda eespool-esitatud järeldust võib tõestada järgmise väga lihtsa katse abil.

Katseklaasi, mis sisaldab veidi lund, lisatakse natuke piiritust. Toimub lume sulamine, mida võime jälgida kahes staadiumis: lume sulamine ja sellele järgnev tekkinud vee segunemine piiritusega. Protsessiga käib kaasas tugev vedeliku jahtumine (termomeeter). Seda asjaolu, et viimane on tingitud just lume sulamisest, tõestatakse kontrollkatsega: kui segada piiritust veega, toimub isegi väike vedeliku soojenemine (termomeeter).




Joon. 89. Vee oleku diagramm.




Joon. 90. Vee oleku diagramm kõrgetel rõhkudel.

Eeltoodud andmete põhjal võib vee ja jää aurumise ning jää sulamise kohta koostada vee o l e k u d i a g r a m m i. Abstsissteljele kantakse sel puhul harilikult temperatuurid, ordinaatteljele rõhud. Skemaatiliselt (s. t. jättes tähele panemata mastaabi) on vee oleku diagramm antud joonisel 89. Temal esinev kõver $A$ — $C$ vastab vedela vee auru rõh-

kudele, $A—B$ — jääauru rõhkudele, $A—D$ — jää sulamistemperatuuri sõltuvusele rõhust. Punkteeritud kõver $A—C_1$ vastab allajahutatud vee auru rõhule.

Kui ümbritsevast ruumist eraldame teatava osa ja asetame temasse mingisugused ained, siis nimetatakse keemias sellist eraldatud (näiteks sulgemise teel nõusse), ainega täidetud osa ruumist süsteemiks. Süsteem võib olla homogeenne (ühtlik) ja heterogeenne (mitteühtlik). Esimene juhtum esineb siis, kui süsteem moodustab koostiselt ühtlase ja seesmiselt struktuurilt kas ühesuguste või erinevate, kuid täielikult üksteisega segunenud molekulide agregaadi (kogumuse). Selline homogeenne süsteem on näiteks vedel vesi, suhkru, soola jt. vesilahused, gaaside segu, üks või teine tahke aine jne. Seevastu on süsteem heterogeenne, kui ta üheaegselt sisaldab koostiselt mitmesuguseid või seesmiselt struktuurilt üksteisest kindlate tasapinnaliste vaheseintega eraldatud molekuliaaragregaate. Heterogeensete hulka kuuluvad näiteks süsteemid, mis koosnevad kahest mittesegunevast vedelikust, jääst ja veest, kahe või rohkema tahke aine segud jne.

Üksikud üksteisest eraldatud heterogeense süsteemi koostisosad kannavad faasi nimetust. Seega nimetatakse faasiks heterogeense süsteemi homogeenset osa. Näiteks on süsteem, mis koosneb kahest mittesegunevast vedelikust, kahefaasiline, mitme tahke aine segu koosneb niipaljudest faasidest, kuipalju temas leidub neid aineid, jne. Arusaadav, et iga homogeenne süsteem on seega ühefaasiline.

Kui pöörame tähelepanu diagrammile joonisel 89, siis näeme, et kogu tema pindala on jaotatud kolme ossa, milledest igaüks vastab ühele vee agregaatoleku püsivuse piirkonnale, s. t. ühele kolmefaasilise süsteemi jää—vesi—veeaur faasile. Neid piirkondi eraldavad jooned vastavad neile temperatuuri- ja rõhutingimustele, milledes asetsevad kaks faasi püsivas olukorras:

joon $AC$ ..... tasakaal vesi $\rightleftarrows$ aur
„ $AD$ ..... „ jää $\rightleftarrows$ vesi
„ $AB$ ..... „ jää $\rightleftarrows$ aur

Kõik kolm joont jooksevad kokku punktis $A$. Sellele vastava temperatuuri (+0,007°) ja rõhu (4,6 mm) puhul võivad järelikult kõik kolm faasi määramatu aja püsivas tasakaalus olla. Seepärast nimetatakse seda punkti kolmikpunktiks.

Aine oleku diagrammi võib koostada iga aine (ja ainete segu) jaoks. Ta on väga sobiv, sest ta võimaldab korraga määrata, mis tingimustes

on püsiv antud faas või faaside tasakaal. Seepärast leiavad sellised diagrammid laialdast tegelikku rakendamist mitmesugustes keemia- ja metallurgiatööstuse valdkondades.

8) Nagu jooniselt 89 näha, võime ühe faasi vastavas asukohas (vedel vesi) punktis *G* teatava piirini vabalt muuta nii temperatuuri kui ka rõhku, rikkumata selle faasi püsivust. Tavaliselt öeldakse sellistel juhtudel, et punktis *G* omab süsteem kaks vabadusastet. Näiteks punktis *L*, mis vastab kahe faasi püsivusele (vedel vesi ja aur), võime seda tasakaalu rikkumata vabalt muuta ainult emba-kumba: kas temperatuuri või rõhku. Ühe välise tingimuse kindlale muutmisele vastab sel juhul juba täiesti kindel (antud iseloomuliku kõveraga *AC*) teise muutumine. Siin on süsteemil järelikult ainult üks vabadusaste. Lõpuks pole punktis *A* võimalik ilma temale iseloomulikku kõigi kolme faasi tasakaalu rikkumata muuta ei temperatuuri ega rõhku — sellele punktile vastav vabadusastme arv on võrdne nulliga.

9) Esitatu üldistamiseks on veel tarvilik luua kujutlus komponentide arvust. Komponentide arv on väikseim süsteemi moodustamisest osavõtvate ainete arv, mis on tarvilik selleks, et väljendada iga faasi keemilist koostist. Vee jaoks on komponentide arv võrdne ühega, sest et iga faasi koostis väljendatakse ühe ja sama valemiga — $H_2O$. Komplitseeritumail juhtudel, näiteks süsteemi

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

tasakaalu jaoks on komponentide arv võrdne kahega, sest võttes ükskõik millised kaks tasakaalus olevaist aineist, võime nende abil väljendada iga faasi koostist (antud juhul evime kaks tahket — $CaCO_3$ ja $CaO$, ühe gaasilise — $CO_2$). Võttes komponentideks näiteks $CaO$ ja $CO_2$, saame faaside koostiseks:

$$CaO + CO_2 \qquad CaO \qquad CO_2$$

Võttes komponentideks $CaCO_3$ ja $CO_2$, saame:

$$CaCO_3 \qquad CaCO_3 - CO_2 \qquad CO_2$$

Lõpuks, võttes komponentideks $CaCO_3$ ja $CaO$, saame:

$$CaCO_3 \qquad CaO \qquad CaCO_3 - CaO$$

Üldse on tasakaalsete keemiliste protsesside puhul komponentide arv ühe võrra väiksem ainete arvust, mis võtavad osa reaktsiooni võrrandist.

10) 1876. a. formuleeris Gibbs nn. faasideseaduse, mis seob üksteisega faaside arvu, vabadusastmed ja komponendid igas tasakaalusüsteemis. Kui (nagu see tavaliselt keemias esinebki) tasakaaluolukorrale mõjuvateks välisteks tingimusteks on ainult temperatuur ja rõhk, siis võib seda seadust lugeda järgmisel viisil: vabadusastmete arv pluss faaside arv on võrdne komponentide arvuga pluss kaks. Ehk koondatult:

$$V + F = K + 2$$

Kasutades faasideseadust võime iga kahe tuntud iseloomuga süsteemi kaudu (faaside arv, vabadusastmed ja komponendid) korraga määrata kolmanda. Määrates näiteks vabadusastme arvu faaside arvu ja komponentide kaudu, saame (joon. 89):

punkti *G* jaoks..... $V + 1 = 1 + 2$ $V = 2$
punkti *L* jaoks..... $V + 2 = 1 + 2$ $V = 1$
ja punkti *A* jaoks..... $V + 3 = 1 + 2$ $V = 0$

Samasugusel viisil leiame, et tasakaalusüsteem $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ evib ainult ühe vabadusastme ($V + 3 = 2 + 2$). Süsteemi, mille vabadusastme arv on võrdne nulliga, nimetatakse invariantseks, $V = 1$ puhul monovariantseks, $V = 2$ puhul divariantseks jne. Praktikas kasutatakse faasideseadust kõige sagedamini uuritava süsteemi faaside arvu määramiseks tuntud komponentide arvu ja katse teel määratava vabadusastme arvu kaudu.

11) Peale hariliku jää, mis on kergem kui vesi, võib kõrgete rõhkude all saada jääle veel 5 teisendit. Joonisel 90 on näidatud vee oleku diagramm kõrgetel rõhkudel ja madalatel temperatuuridel. Seal on rooma numbritega märgitud jää mitmesuguste olekute püsivuse piirkonnad. Seal on näidatud ka jää erikaalud, mis kõik, välja arvatud harilik jää I, on ühest s u u r e m a d. VI jää olemasolu on jälgitud kuni 20 000 atmosfäärini, kus ta sulab u. +76° temperatuuril. Rõhkudel alla 2000 atmosfääri moodustub alati vaid harilik jää.

Keemiliselt vaatekohalt on vesi väga reaktsioonivõimeline aine. Ta ühineb paljude metallide ja metalloidide hapenditega, moodustades aluseid ja happeid, reageerib kõige aktiivsemate metallidega, eraldades vesinikku, ja võtab osa reast teistest reaktsioonidest, mida vaadeldakse kursuse kestel vastavates kohtades.

§ 5. **Vesinikülihapend.** Peale vee tuntakse veel üht vesiniku ühendit hapnikuga — v e s i n i k ü l i h a p e n d i t ($H_2O_2$). Looduses tekib ta kõrvalainena paljude ainete hapendumisel õhuhapnikuga ja vähesel hulgal leidub teda alaliselt atmosfääri sademetes ja mõningate taimede mahlades. Osaliselt tekib vesinikülihapend ka põleva vesiniku leegis, laguneb aga põlemisproduktide jahtumisel. Küllalt suurtes kontsentratsioonides (kuni 3%) võib $H_2O_2$ saada vesiniku reageerimisel gaasilise hapnikuga tekkimismomendil (näiteks vee lagundamisel elektrivooluga).

1) Vesinikülihapend tekib ka niiske hapniku kuumendamisel kuni 2000° ja elektri vaikse purgimisel läbi vedela õhu temperatuurini jahutatud paukgaasi ja ultravioletsete kiirte toimel veesse või osoonisse.

2) Bach-Engler'i teooria järgi (1897. a.) toimub mitmesuguste ainete hapendumine õhuhapnikuga kahes staadiumis. Esmalt tekib ülihapendiline ühend, mis siis reageerib tollesama (või teise) hapenduva aine teise osaga, moodustades normaalse hapendi. Sellelt vaatekohalt toimub näiteks tsingi hapendumise reaktsioon järgmisel viisil:

1) $Zn + O_2 = ZnO_2$ 2) $ZnO_2 + Zn = 2ZnO$

Vahepealse ülihapendilise ühendi ühinemisel veega võib tekkida vaba vesinikülihapend:

$$ZnO_2 + H_2O = ZnO + H_2O_2$$

*Katse 22.* V e s i n i k ü l i h a p e n d i a v a s t a m i s e r e a k t s i o o n. Vesinikülihapendi avastamiseks kasutatakse harilikult tema reaktsiooni kaaliumdikromaadiga — $K_2Cr_2O_7$. Mõlemate ainete vastastikusel reageerimisel tekib sinine ülihapendiline kroomi ühend, mis paremini lahustub eetris kui vees. Väikesse korgiga pudelisse lisatakse 100 ml veele 20 ml eetrit, 2—3 tilka $K_2Cr_2O_7$-lahust, niisama palju lah-

jendatud $H_2SO_4$ ja pärast seda natuke vesinikülihapendi-lahust. Pudel suletakse korgiga ja teda loksutatakse tugevasti. Kui uuritavas vedelikus sisaldub vesinikülihapendit, värvub pealmine eetrikiht intensiivselt siniseks. Et sinine ülihapendiline ühend pole püsiv, laguneb ta pikapeale, tekitades rohelisi kroomisoolasid.

***Katse 23.*** $H_2O_2$ tekkimine tsingi hapendumisel. Natuke tsingipulbrit loksutatakse tugevasti vähese veega suures klaasis. Seejuures reageerib osa tsinki võrrandi

$$O_2 + H_2O + Zn = H_2O_2 + ZnO$$

järgi, tekitades vesinikülihapendi, mida võib avastada pärast vedeliku filtrimist eeltoodud kaaliumdikromaadi reaktsiooni abil. $H_2O_2$ moodustumine toimub paremini väga vähese lahjendatud väävelhappe manulusel.

***Katse 24.*** $H_2O_2$ tekkimine vesiniku põlemisel. $H_2O_2$ püsivuse suurendamiseks tarvilik kiire põlemisproduktide jahutamine saavutatakse vesinikuleegi juhtimisega jäätükile. Portselankaussi pannakse tükk jääd ja juhitakse tema peale peen vesiniku leek pikkusega 1—2 cm. Vesiniku põletamist jatkatakse, kuni peaaegu kõik jää on sulanud. Vesinikülihapendi manulus tõestatakse vedelikus $K_2Cr_2O_7$ reaktsiooniga.

On äärmiselt raske otseselt määrata soojust, mis kaasub vesinikülihapendi tekkimisel elementidest; ometi võib teda leida kaudsel teel, kasutades Hess'i seadust (1840. a.). Selle seaduse järgi on *rea järjestikku toimuvate keemiliste reaktsioonide üldine soojusefekt võrdne iga teise samade algus- ja lõppainetega reaktsioonide rea soojusefektiga.* Rakendades vaadeldud juhtu võime esitada arvutuse, lähtudes kahest erinevast vee tekkimise viisist:

1. Kui esialgu laseme vesiniku ja hapniku ühinemisel tekkida vesinikülihapendi, mis pärast seda laguneb veeks ja hapnikuks, siis saame kaks järgmist protsessi:

$$2H_2 + 2O_2 = 2H_2O_2 + X \text{ kcal}$$
$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 47 \text{ kcal}$$

Liites mõlemad võrrandid ja koondades sarnased liikmed, saame:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + (X + 47) \text{ kcal}$$

2. Kui vesiniku ühinemisel hapnikuga laseme vahetult tekkida vee, siis saame:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kcal}$$

Et algus- ja lõppsaadused on mõlematel juhtudel samad, on arusaadav, et $X + 47 = 137$, kust $X = 90$ kcal. See ongi soojus, mis kaasub vesinikülihapendi tekkimisel elementidest.

Hessi seadust tuleb väga sagedasti kasutada selliste reaktsioonide soojuste arvutamiseks, millede eksperimentaalne määramine on raske või koguni võimatu.

Tehnikas valmistatakse vesinikülihapendit harilikult baariumülihapendist ($BaO_2$), toimides sellesse lahjendatud väävelhappega või süsihappegaasiga. Reaktsiooni tulemusena tekivad võrrandite

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

järgi vesinikülihapendi kõrval tegelikult vees mittelahustuvad baariumisoolad, milledest võib vedeliku kergesti vabastada filtrimisega. Eeltoodud esimese võrrandi järgi saigi Thénard 1818. a. esimesena $H_2O_2$. Müügil on vesinikülihapend harilikult 3%-lise või 30%-lise vesilahusena. Viimane kannab nimetust „perhüdrool".

*Katse 25.* Vesinikülihapendi saamine. Jääga hästi jahutatud lahjendatud väävelhappesse lisatakse väikeste annustena segades peenestatud baariumülihapendit. $BaSO_4$-st hägune vedelik filtritakse ja teda kasutatakse allpoolkirjeldatud katseiks.

3) Samuti kui $BaO_2$ saab hapetega lagundada, leiavad tarvitamist ka järgmised $H_2O_2$ saamise viisid:

a) Elektrivooluga vee lagundamise puhul saadava vesiniku reageerimine tekkimismomendil gaasilise hapnikuga.

b) Peroksüdiväävelhappe lagundamine veega reaktsiooni

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

järgi.

4) 3%-lise vesinikülihapendi vesilahuse kestval soojendamisel 60—70° temperatuuril on võimalik temas tõsta vesinikülihapendi sisaldust kuni 40%-ni. 70°-st kõrgemal hakkab vesinikülihapend lagunema; seepärast tuleb kangemate lahuste saamiseks destillatsiooni toimetada madaldatud rõhu all. Nii eraldub 15 mm juures algul (alates u. 30°-st) peaasjalikult vesi ja kui temperatuur tõuseb 70°-ni, jääb destilleerimiskolbi väga kontsentreeritud vesinikülihapendi-lahus, millest tugeval jahutamisel eralduvad tema valged kristallid.

Puhas vesinikülihapend on siirupisarnane vedelik, veest u. 1,5 korda raskem. Õhukeste kihtidena on ta värvusetu, paksudena evib ta sinaka värvuse. Tahke vesinikülihapend — valgetes kristallides — sulab —1° temperatuuril. Kui teda harilikes tingimustes soojendada, siis ta laguneb, madaldatud rõhu all aga võib ta destilleeruda (26 mm juures on ta keemistemperatuur 69°). Vesinikülihapend seguneb veega (samuti ka piirituse ja eetriga) igasuguses vahekorras. Tema lahjendatud lahusel on ebameeldiv metalliline maitse. Kangete lahuste toimel tekivad nahale põletised, kusjuures põletatud koht värvub valgeks.

Vesinikülihapendi struktuurvalem H — O — O — H näitab, et temas on ühinenud kaks hapniku aatomit vahetult teineteisega. See side on väga nõrk ja tingib kogu molekuli ebakindluse. Tõepoolest on puhas $H_2O_2$

võimeline lagunema plahvatusega veeks ja hapnikuks. Lahjendatud vesilahustes on vesinikülihapend tunduvalt püsivam, kuid ka siin laguneb ta kiiresti leeliste ja paljude teiste tahkete ainete manulusel, mis katalüütiliselt kiirendavad lagunemisreaktsiooni.

*Katse 26.* Vesinikülihapendi katalüütiline lagunemine. 3%-lisse vesinikülihapendi-lahusesse visatakse väike hulk pulbrisarnast mangandioksüüdi — $MnO_2$. Kohe algab $H_2O_2$ lagunemine vaba hapniku eraldumisega. Viimast võib tõestada hõõguva pirruga. Katset on parem korraldada koonilises kolvis (Erlenmeyeri kolb).

5) Et vesinikülihapendi säilitamisel klaasnõudes soodustab klaasist eralduv leelis tema lagunemist, siis kaetakse selliste nõude sisepind harilikult parafiiniga. Happelises keskkonnas laguneb vesinikülihapend seevastu aeglasemalt. Seepärast sageli „stabiliseeritakse" tema lahust, lisades talle pisut $H_2SO_4$. Eriti headeks stabilisaatoriteks osutuvad antud juhul mõningad orgaanilised ained, näiteks kusihape. Samuti toimub vesinikülihapendi lagunemine kiiremini soojendamisel ja valguse käes; seepärast on parem teda säilitada pimedas, jahedas kohas.

Niisuguste ainete manulusel, mis on võimelised reageerima $H_2O_2$ lagunemisel eralduva vesinikuga, toimub see lagunemine veel kiiremini. Sellest asjaolust, et temaga kaasub suure hulga soojuse eraldumine, on näha, et vesinikülihapend osutub tugevaks hapendajaks, s. t. annab kergesti ära oma liigse (võrdlemisi püsivama ühendiga — veega) hapniku aatomi. Kui puhta ja isegi 65%-lise $H_2O_2$-ga toimida paberisse, saepurusse ja teistesse põlevainetesse, siis süttivad need iseenesest.

Vesinikülihapendi hapendavale võimele on rajatud ka tema praktiline rakendamine: vesinikülihapendit kasutatakse kõigil nendel juhtudel, kui on tarvis pinnalt oksüdeerida mingisugust võrdlemisi kergesti lagunevat ainet, mida võivad kahjustada teiste hapendajate lagunemisest tekkivad saadused. Eriti laialt on levinud tema tugevasti lahjendatud lahuste tarvitamine arstiteaduses kurgu loputamiseks ja haavade pesemiseks. Seejuures surmatakse haigusttekitavad bakterid, desinfitseeritavad koed ise aga ei kannata peaaegu sugugi, sest nende külge ei jää mingisuguseid kahjulikke lagunemissaadusi. Vesinikülihapendit kasutatakse ka siidi, sarvaine, elevandiluu, karusnahkade, sulgede jne. pleegitamiseks. Kõigil neil juhtudel lõhub ta värvained, peaaegu mitte sugugi kahjustades pleegitavaid materjale.

*Katse 27.* Joodi eraldumine kaaliumjodiidist. Lahjendatud vesinikülihapendi-lahuse toimel kaaliumjodiidisse eraldub jood:

$$2KJ + H_2O_2 = 2KOH + J_2$$

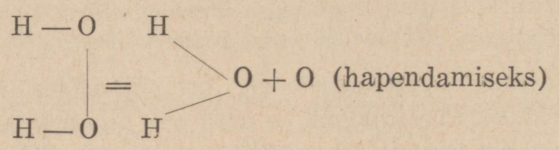
Veel kiiremini toimub see reaktsioon lahuse hapustamisel.

Tugevasti lahjendatud ja väävelhappega hapustatud kaaliumjodiidi-lahusele lisatakse mõni tilk vesinikülihapendit. Eralduv jood värvib vedeliku kollakaspruuniks. Reaktsiooni tundlikkus tõuseb märgatavalt, kui lahusele lisada natuke tärkliskliistrit, mis annab joodiga intensiivse sinise värvuse. Tärkliskliistrit selle katse jaoks on kerge valmistada sel teel, et vähesele keevale veele lisatakse näpuotsatäis peeneks hõõrutud tärklist.

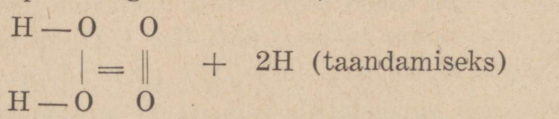
Reaktsiooni kaaliumjodiidiga võib kasutada vesinikülihapendi tõestamiseks. Peab ainult silmas pidama, et paljud teisedki hapendajad annavad selle reaktsiooni.

*Katse 28.* Pleegitamine vesinikülihapendiga. Rasva eemaldamiseks käsitletakse salka tumedaid juukseid lahjendatud soodalahusega ($Na_2CO_3$) ja pistetakse pärast seda poolest saadik klaasi, kus on 3%-line vesinikülihapendilahus. Mõne tunni jooksul hapenduvad juukseid värvivad pigmendid ning muutuvad värvusetuks ja osa vedelikku pistetud juuksesalgust muutub kahvatukollaseks.

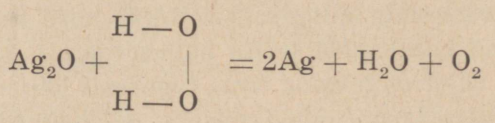
Vesinikülihapendi oksüdeerivat lagunemist võib skemaatiliselt kujutada järgmisel viisil:




Märksa harvemini, ainult mõningate tugevate hapendajate toimel, sünnib vesinikülihapendi lagunemine teise, taandava tüübi järgi:




Nii kulgeb see näiteks hõbehapendi manulusel:




6) Sama tüübi järgi toimub vesinikülihapendi ja kaaliumpermanganaadi vaheline reaktsioon:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Seda reaktsiooni kasutatakse vesinikülihapendi kvantitatiivseks määramiseks.

*Katse 29.* Vesinikülihapendi taanduv lagunemine. Väävelhappega hapustatud ja lahjendatud kaaliumpermanganaadi-lahusele lisatakse natuke vesinikülihapendit. Toimub vedeliku värvusetuks muutumine, millega kaasub energiline hapniku eraldumine (katse hõõguva pirruga).

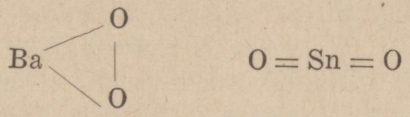
Vesinikülihapend omab ka väga nõrgalt avalduvaid happe omadusi. Tema reageerimisel mõningate metallhüdroksüüdidega tekivad vastavad ülihapendid, mida tuleb seepärast vaadelda kui vesinik-

ülihapendi soolasid. Nii toimub reaktsioon näiteks baariumhüdroksüüdiga:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

*Katse 30.* Baariumülihapendi sadestumine. Küllastatud Ba(OH)$_2$-lahusele lisatakse tilkhaaval 30%-list vesinikülihapendit. Toimub läikivate plaatjate $BaO_2 \cdot 8H_2O$ kristallide sadestumine.

Molekulstruktuuri vaatekohalt iseloomustab vesinikülihapendi soolasid kahest teineteisega seotud hapniku aatomist koosnev ülihapendi-ahel. Normaalsetel niisama suure hapniku aatomite arvuga hapenditel (II, § 5) selliseid ahelaid ei ole. Seda võib näha näiteks ühelt poolt baariumülihapendi ja teiselt poolt tinadioksüüdi struktuurvalemite võrdlusest:




Sellega on seoses ka ülihapendite ja normaalsete hapendite suhtumine hapetesse: sellal kui esimesed reageerivad, tekitades vesinikülihapendi, annavad teised vee. Näiteks võib tuua eespoolvaadeldud ühendite reaktsioonid väävelhappega:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Sedaviisi on võimalik hapetega toimunud reaktsiooniproduktide uurimise varal kindlaks teha, kas antud hapnikühend on ülihapend või normaalne hapend.

Vesinikülihapendi vesiniku aatomid võivad asenduda mitte ainult metallidega, vaid ka mõningate happeliste rühmadega. Viimasel juhul saadakse happed, mis sisaldavad molekulstruktuuris ülihapendi-ahelat ja mida nimetatakse ülihapeteks. Nad on järelikult vesinikülihapendi derivaadid ja on, nagu viimanegi, tugevate hapendavate omadustega. Näiteks võib olla peroksüdiväävelhape, mille skemaatiline valem kõrvuti vesinikülihapendi ja naatriumülihapendi valemiga on järgmine:

| | | |
|---|---|---|
| O — H | O — Na | O — $SO_3H$ |
| O — H | O — Na | O — $SO_3H$ |
| vesinik-ülihapend | naatrium-ülihapend | peroksüdiväävelhape |

# V. Lahused.

§ 1. **Disperssed süsteemid.** Kui mingisuguses keskkonnas on väga väikeste osadena jaotunud teine aine, siis niisugust süsteemi nimetatakse d i s p e r s s e k s ehk hiibseks. Olenevalt jaotunud aine ja keskkonna agregaatolekust võivad esineda järgmised disperssete süsteemide ehk hiivistute 9 tüüpi ($G$ — gaasisarnane olek, $V$ — vedel, $T$ — tahke. Esimene täht vastab jaotunud ainele, teine — keskkonnale):

| | | |
|---|---|---|
| 1) $G+G$ | 4) $G+V$ | 7) $G+T$ |
| 2) $V+G$ | 5) $V+V$ | 8) $V+T$ |
| 3) $T+G$ | 6) $T+V$ | 9) $T+T$ |

Esimesed kolm juhtu vastavad jaotusele gaasilises keskkonnas. Näiteina võib kasutada järgmisi süsteeme:

1) õhk, kus me võime vaadelda lämmastikku kui keskkonda, milles on jaotunud teiste gaaside osad.

2) Udu — väikesed veepiisad, mis on jaotunud õhus.

3) Suits — tahkete ainete osakesed, mis on jaotunud õhus.

Järgmised kolm juhtu omavad praktiliselt suurema tähtsuse. Nendele vastavad näiteks:

4) õhu lahus vees.

5) Piirituse lahus vees.

6) Suhkru lahus vees.

Lõpuks esinevad kolm viimast juhtu märksa harvemini. Näiteina võivad esineda:

7) Vesiniku lahus pallaadiumis.

8) Vesi võis.

9) Sinine kivisool, mille värvuse tingivad NaCl-s jaotunud väga väikesed Na-metalli osakesed.

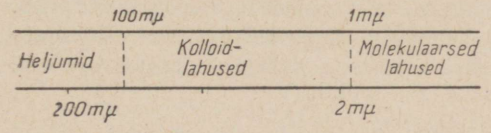
Seesuguste disperssete süsteemide omadused, esijoones nende püsivus, oleneb suurel määral jaotunud aine osakeste m õ õ t m e t e s t. Kui osakeste mõõtmed on väga suured võrreldes molekulide mõõtmetega, siis ei ole disperssed süsteemid püsivad ja jaotunud aine sadestub võrdlemisi kiiresti põhja või, kui ta on erikaalult kergem keskkonnast, kogu-

neb peale. Selliseid vähepüsivaid, võrdlemisi suuremõõtmeliste jaotunud osadega dispersseid süsteeme nimetatakse heljumiteks.

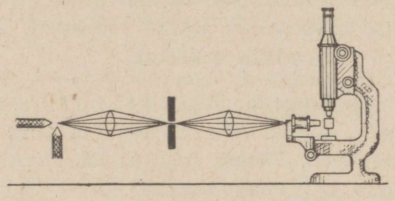
Vastupidi, kui jaotunud osakeste mõõtmed on lähedased keskkonnas oleva aine molekuli mõõtmeile, s. o. kui jaotunud aine ise esineb molekulaarselt jaotatud olekus, siis saadakse erakordselt püsivad süsteemid, mis ei eraldu ka pikemaaegsel seismisel ega teiste välismõjude toimel. Selliseid süsteeme nimetatakse molekulaarseteks lahusteks (tavaliselt lihtsalt lahusteks).

Vahepeal seisavad lõpuks nn. kolloidlahused, millede jaotunud aineosade mõõtmed on vahepealsed heljumite aineosade ja lahuse aineosade vahel.

Kuigi vaadeldud süsteemide vahel ei esine teravaid vahesid, võib siiski suurtes joontes heljumiteks nimetada süsteeme, milledes jaotunud aineosakesed on suuremad kui 100 mμ, ent molekulaarseteks lahusteks niisuguseid, milledes need mõõtmed on alla 1 mμ. Vastavalt sellele on joonisel 91 toodud skemaatiline disperssete süsteemide jaotus.




Joon. 91. Disperssed süsteemid.



Joon. 92. Ultramikroskoobi skeem.

Enamiku heljumite osakesed on nähtavad kas palja silmaga või mikroskoobi abil (milles nähtavuse piir on u. 200 mμ). Peaaegu kõigi kolloidlahuste veel väiksemaid osi on võimalik uurida ultramikroskoobi abil, mis võimaldab vaadelda valguse peegeldamist (täpsemalt — hajutamist) objektilt kuni 2 mμ suurusega. Viimase aja leiutis — elektronmikroskoop — võimaldab suuremate molekulagregaatide pildistamist.

1) Kuna tavalises mikroskoobis tuleb valgus alt ja objekti vaadeldakse niisiis läbivas valguses, on ultramikroskoop ehitatud küljevalgustuse, s. o. peegelduva valguse printsiibile (joon. 92). Selle tagajärjel muutuvad nähtavaks märksa väiksemad esemed kui tavalise mikroskoobiga. Seda nähtust, et peegelduvas valguses muutuvad nähtavaks aineosakesed, mis ei ole nähtavad läbivas valguses, on võimalik kõige lihtsamal viisil järele proovida. Näiteks ei näe me harilikult õhus heljuvaid tolmukübemeid; kui aga toa aken sulgeda kattega nii, et kattesse tehtud prao kaudu päikesekiir sisse pääseb, siis on selles selgesti näha palju

liikuvaid tolmuterakesi. Need muutuvad jälle nähtamatuks, kui vaadata päikesekiirele mitte kõrvalt vaid selle tuleku suunas.

Olenevalt jaotunud aine agregaatolekust võidakse heljumid jaotada omakorda veel suspensioonideks ja emulsioonideks. Esimesi saame tahke aine osade, teisi — vedelikkude jaotumisel. Nii ühel kui teisel juhul on süsteem seda vähem püsiv, mida suuremad on heljuvad osakesed ja mida suurem on vahe jaotunud aine ja keskkonna erikaaludes.

Heljumid etendavad märgatavat osa looduse eluavaldustes: iga jõe vesi sisaldab suurel määral heljuvaid osakesi, mis väiksema voolu kohtades settides moodustavad seal ühe või teise aine (liiva, savi jne.) lademed. Heljuvate osade erinevatele erikaaludele toetub eriliselt kulla pesemine kulda sisaldavatest kivimitest (peale nende rõmmimist ehk peenestamist): erikaalult raskemad kullaosakesed jäävad seejuures pesurenni (nõusse), kuna kullavabad kivimiosakesed kanduvad veega edasi.

*Katse 1.* Suspensiooni saamine. Katseklaasi kallatakse kuni pooleni vett, puistatakse natuke peent liiva sekka, selle järel suletakse katseklaas sõrmega ja loksutatakse klaasi tugevasti. Saadakse liiva suspensioon vees, millest liiv järk-järgult põhja sadestub.

*Katse 2.* Emulsiooni saamine. Katse teostatakse analoogiliselt eelmisele, ainult selle vahega, et liiva asemel pannakse katseklaasi natuke mõnesugust taimeõli. Pärast tugevat loksutamist saadakse emulsioon, millest õli aegamööda eraldub ja pinnale koguneb.

Võrratult suurema tähtsuse looduslikes eluavaldustes omavad kolloidlahused, sest nendega on seotud paljud tähtsad elusates organismides toimuvad protsessid. Üldiselt on nende osa väga tähtis ka tehnikas. Kolloidlahused tulevad lähemalt vaatlemisele kursuse XI peatükis.

Kõige tähtsamaks ja kõige sagedamini esinevaks dispersseks süsteemiks on lõpuks molekulaarsed lahused, millede vaatlemisele on pühendatud järgmine paragrahv.

Komplitseeritud dispersse süsteemi näiteks sobib piim, mille põhilisteks osisteks (arvesse võtmata vett) on rasv, kaseiin ja piimasuhkur. Rasv esineb emulsioonina ja eraldub piima seismisel järjest pinnale (koor). Kaseiin esineb kolloidlahusena. Iseenesest ta ei eraldu, aga teda saab kergesti sadestada (kohupiimana) piima hapustamisel näiteks äädikaga. Looduslikes tingimustes toimub kaseiini eraldumine piima hapendamisel. Lõpuks esineb piimasuhkur molekulaarse lahusena ja on eraldatav ainult vedeliku aurutamise teel.

§ 2. **Molekulaarsed lahused.** Nagu juba eelmises paragrahvis märgitud, koosnevad molekulaarsed lahused täielikult üksteisega segunenud jaotunud aine ja keskkonna molekulidest. Seepärast on nad homogeensed.

Vaatamata sellele, et lahustamise puhul ei ole märgata mingisugust kindlat ekvivalentset vahekorda jaotunud aine (antud juhul — lahustatava) ja keskkonna (lahusti) vahel, ei või me lahust ometi mitte käsitada kui lihtsat mehhaanilist segu. Tõepoolest on nad mõningate tunnuste järgi lähedased keemilistele ühenditele. Nagu näiteks ühendite tekkimisel, nii vabaneb või neeldub ka lahustumisel alati energia (lahustumissoojus) ja toimub muutus ruumalas. Nii üks kui teine nähtus ei ole harilikult mitte suur, kujuneb aga üksikutel juhtudel väga märgatavaks.

*Katse 3.* Lahustumissoojus. Väikesse klaasi, milles on 10 ml vett, asetatakse 5 g peeni ammooniumnitraadi ($NH_4NO_3$) kristalle. Segamisel tekib kiire lahustumine, millega käib kaasas tugev vedeliku jahtumine (termomeeter). Analoogiline katse tehakse sel kombel, et asetatakse klaasi vette 5 g peenestatud kaaliumhüdroksüüdi (KOH). Sel juhul ilmneb, vastupidi eelmisele, tugev vedeliku soojenemine.

1) Lahustumissoojus on eri aineil väga erinev. Peale selle oleneb ta väga suurel määral lahusti temperatuurist ja kogusest. Eelmises näites toodud juhtudel saame toatemperatuuris ja väga suure veehulga puhul:

$$NH_4NO_3 + aq + 6{,}3 \text{ kcal} = NH_4NO_3 \cdot aq$$
$$KOH + aq = KOH \cdot aq + 13{,}3 \text{ kcal}$$

Märgiga aq (lühend ladinakeelsest sõnast *aqua* — vesi) märgitakse suurem, täpselt kindlaks määramata veekogus.

*Katse 4.* Ruumala muutus lahustumisel. Klaastorusse, mis on ühest otsast korgiga suletud, kallatakse kuni $^1/_3$ vett ja selle järel ettevaatlikult niisama palju piiritust. Kummirõngaga märgitakse ülemine vedeliku tase, suletakse toru suu ja segatakse piiritus hoolikalt veega. Vedeliku pind osutub pärast segamist (ja jahutamist) kummirõngast märksa madalamaks; see on tõenduseks, et ruumala on lahustumisel vähenenud.

Lahuste jälgimine rea mitmesuguste meetodite abil võimaldas avastada paljudes neist nn. solvatatsiooninähtusi (erandjuhtudel vesilahustes — hüdratatsiooninähtusi), kusjuures lahustatud aine osad on enam või vähem mittekindlalt ühinenud lahusti molekulidega. Iseenesest on solvateerumine analoogiline assotsiatsioonile (joon. 83), ainult selle vahega, et siin astuvad koostegevusse mitmesugused osakesed. On ilmne, et solvaadid peavad moodustuma seda kergemini ja omama seda suurema püsivuse, mida polaarsemad on lahustatava aine ja lahusti mole-

kuid. Et kõigist tavalistest lahustitest kõige polaarsemaid molekule omab vesi, siis tuleb kõige sagedamini tegemist teha hüdraatidega.

Hüdraatvesi on mõnikord niivõrd kindlalt seotud lahustatud aine osakestega, et selle aine eraldamisel lahusest siirdub ta (kas täielikult või osaliselt) tema kristallide koostisse. Niisuguseid kristallimoodustisi, mis oma koostises sisaldavad vett, nimetatakse kristallhüdraatideks (üldjuhul — kristallsolvaatideks). Vett ennast, mis astub teiste ainete kristallide struktuuri, nimetatakse kristallveeks. Kristallhüdraatide koostist märgitakse tavaliselt sedaviisi, et näidatakse aine valemi juures kristallvee molekulide arv, mis vastab aine ühele molekulile. Näiteks kristalse vasksulfaadi valem on $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, kristalse sooda valem — $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, jne.

*Katse 5.* Molekulaarne seisund lahuses. Mõnikord muudab solvaatide moodustamine lahustatava aine omadusi niivõrd teravalt, et see on tähelepandav lahustumisprotsessi vahetul jälgimisel.

Katseklaasis kuumendatakse natuke joodi. Aurude värvus näitab, et molekulaarse jagunemise korral omab jood violetse värvuse. Kahte katseklaasi, milledest üks sisaldab bensooli (või kloroformi, bensiini), teine piiritust, asetatakse vähesel määral joodi. Pärast lahustumist osutub, et esimesse on tekkinud violetne lahus, teise — tumepruun. Katse tulemus on seletatav järgmiselt: et bensooli molekulid on õige vähe polaarsed, ei solvateeru nad joodiga ja joodi molekulid säilitavad oma endise värvuse. Vastupidi, piirituse molekulid on küllalt polaarsed ja solvateeruvad juba joodiga, mille mõjul tekibki värvuse muutumine.

*Katse 6.* Kristallvee-sisalduse määramine. Portselantiiglis (või kausis) kaalutakse täpsetel kaaludel 1—2 g kristalset baariumkloriidi ($BaCl_2 \cdot xH_2O$). Tiigel asetatakse kuivatuskappi ja hoitakse teda seal $^1/_2$ tundi 125—150° temperatuuril. Seejuures eraldub kristallvesi. Pärast tiigli jahutamist eksikaatoris kaalutakse teda täpsetel kaaludel, pannakse seejärel taas kuivatuskappi 15 minutiks, jahutatakse uuesti ja kaalutakse. Kui mõlemal korral saadakse sama kaal, võidakse katse lugeda lõpetatuks ja asuda arvutamisele. Vastupidisel juhul tuleb kuivatamist veel korrata.

Kui *A* on katseks võetud soola kaal, *B* — jäägi kaal pärast kuivatamist, siis saame kristallvee kaalu: $A - B = C$. $BaCl_2$ *B* kaaluühiku kohta tuleb järelikult *C* kaaluühikut vett. Koostanud vastava proportsiooni, leiame, et $BaCl_2$ ühe molekuli kohta tuleb *E* kaaluühikut vett. Jagades *E* vee molekulkaalule leiame kristallvee molekulide arvu, s. o. ülaltoodud valemis esineva *x*-i (= 2).

2) Nõnda leiavad lahustes kõrvuti lahustatava aine puhtmehhaanilise jaotumisega kogu keskkonnas aset, vähemalt paljudel juhtudel, solvaatide moodustumise keemilised protsessid. Nendest nähtavasti ongi põhjustatud sagedasti märgatav soojuse eraldumine lahustumisel, sest aine osakeste jagunemine lahuse kogu keskkonnas peaks ise (analoogiliselt gaaside paisumisele) toimuma soojuse absorbeerimisega. Tõepoolest, kui lahustame mitte veevaba KOH, vaid selle kristallhüdraadi — $KOH \cdot 2H_2O$, siis võib lahuses märgata mitte soojenemist, vaid jahtumist:

$$KOH \cdot 2H_2O + aq + 0{,}03 \text{ kcal} = KOH \cdot aq$$

Viimase vähesus tõendab seda, et leiab aset edasine KOH hüdratiseerumine, s. o. seda, et lahuses sisaldab selle hüdraat rohkem vee molekule kui tahkes olekus. On ilmne, et veevaba KOH ja selle kristallhüdraadi lahustumissoojuse erinevus vastab hüdratatsioonisoojusele.

*Katse 7.* Hüdratatsioonisoojus. Katse teostatakse analoogiliselt katsele 3. Ühes klaasis lahustatakse veevaba soodat, teises — tema kristallhüdraati: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Esimeses klaasis toimub lahustamisel soojuse eraldumine, teises jahtumine.

Siin toimub:

$$Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq + 5{,}6 \text{ kcal}$$
$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + aq = Na_2CO_3 \cdot aq - 16{,}2 \text{ kcal}$$

Siit saame:

$$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + 21{,}8 \text{ kcal}$$

Nõnda peame arvukail juhtudel arvestama solvaatide moodustumist, kusjuures nende koostis lahuses on tõenäoselt muutlik. Kõrvuti nendega leidub kahtlemata ka vabu lahusti molekule. Just sellepärast ei olegi lahuses kogu ulatuses tähele panna keemilistele ühenditele iseloomulikku ranget ekvivalentsust lahustatava aine ja lahusti koguse vahekordades.

Seega ei saa lahuseid pidada keemilisteks ühenditeks. Teiselt poolt ei saa neid aga pidada ka lihtsateks mehhaanilisteks segudeks. Omades teatud tunnuseid mõlemast vallast, kujutavad lahused enestest komplitseeritud homogeenseid, segude ja keemiliste ühendite vahepealseid süsteeme. Vaatamata nende varjatud kemismile on nad siiski lähemad segudele, sest nende koostis ja omadused võivad praktiliselt teatavate piirideni pidevalt muutuda.

Lahustunud aine olek on mitmes suhtes analoogiline gaasidele. Samuti kui üks gaas levib teises nagu tühjas ruumis, lahustub üks aine teise aine lahjas lahuses niisama hästi kui puhtas lahustis. Samuti kui gaasides, kuid ainult märksa aeglasemalt, kulgevad difusiooniprotsessid ka lahustes, mille tagajärjel tekib ja püsib ühtlane kontsentratsioon kogu lahuse ruumalas.

Lahustumisprotsess ise on tihedalt seotud difusiooniga. Kui vette asetada mingi tahke aine, siis lahustub osa selle molekulidest, s. o. eraldub aine pinnalt ja jaguneb difusiooni tagajärjel kogu lahuse ruumalale. Aine pinnalt eraldub selle järel uus kiht molekule, mis omakorda kogu lahuse ruumi laiali jagunevad, jne. Lahustumine jatkuks samasugusel viisil kuni tahke keha suuremagi koguse lõpliku kadumiseni, kui samal ajal aset ei leiaks vastupidine protsess — molekulide eraldumine lahusest. Pidevas korratus liikumises olevad lahustunud molekulid võivad,

kokku puutudes lahustatava aine pinnaga, sellele püsima jääda ja uuesti moodustada kihi, mis enne seda oli ära võetud. On ilmne, et nende selline vastupidine eraldumine lahusest leiab aset seda suuremal määral, mida kõrgem on lahuse kontsenratsioon. Kuid aine lahustumise jatkudes tõuseb kontsentratsioon kogu aeg, kuni saavutab selle kõrguse, mille puhul ajaühiku kestel eraldub n i i s a m a p a l j u molekule, kui neid lahustub. Seesuguse lahustatava aine kontsentratsiooniga lahust nimetatakse k ü l l a s t u n u d lahuseks. Esitatust selgub, et süsteemis esinev tasakaal: lahustuv aine — küllastunud lahus osutub d ü n a a m i l i s e k s tasakaaluks ja et see süsteem võib püsivatel tingimustel iseenesest ilma märgatavate muutusteta ükskõik kui kaua püsida.

Olenevalt sellest, et difusioon toimub lahustes aeglaselt, küllastub vedeliku kiht, mis on otseses kokkupuutes lahustatava ainega, väga kiiresti ja edaspidine lahustumine toimub vaid sel määral, kuipalju difundeerub sellest lahustunud molekule, s. o. väga aeglaselt. Lahustumise kiirendamiseks tarvitatakse seepärast kunstlikku difusiooni kiirendamist lahuse segamise teel.

*Katse 8.* D i f u s i o o n l a h u s e s. Katseklaasi asetatakse väike kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) kristall, kallatakse siis klaas vett täis ja jäetakse rahulikult seisma. Järk-järgult (väga aeglaselt) levib $KMnO_4$-lahuse punane värvus ülespoole.

*Katse 9.* K i i r e l a h u s t u m i n e. Arvestades seda, et lahuse erikaal on puhta vedeliku erikaalust tavaliselt suurem, on võimalik kiiret lahustumist läbi viia ka ilma kunstliku segamiseta. Selleks tuleb lahustatav aine asetada küll mitte nõu põhja (nagu tavaliselt), vaid, vastupidi, lahusti ülemisse kihti. Tekkiv lahus langeb siis kohe põhja ja lahustatava aine pinda uhetakse kogu aeg puhta lahustiga; selle tagajärjel toimub lahustumisprotsess väga kiiresti.

Väike $KMnO_4$ kristall kleebitakse Mendelejevi lakiga tiku keskkohta; seejärel asetatakse tikk katseklaasile, mis on ääreni veega täidetud. Hästi on näha, kuidas punane lahus kogu aeg langeb katseklaasi põhja.

Iga lahust, mille kontsentratsioon on alla küllastatu oma, nimetatakse k ü l l a s t u m a t u k s. Vastupidi küllastunud lahusele võib seesugune lahus samadel välistel tingimustel lahustada veel teatava koguse ainet. Peale nende mõistete kasutatakse praktikas sagedasti veel järgmisi: lahust, mis sisaldab palju lahustatavat ainet, nimetatakse k a n g e k s, lahust aga, mis sisaldab vähe lahustatavat ainet, l a h j a k s. Väga kanget lahust nimetatakse sageli k o n t s e n t r e e r i t u k s.

Lahuste kontsentratsioone võib arvuliselt väljendada mitmel viisil, näiteks lahustatava aine gramm-molekulide arvu näitamisega, niipalju kui seda leidub 1 liitris lahuses. Lahuseid, millede kontsentratsioonid on

säärasel viisil määratud, nimetatakse molaarseteks ehk moolseteks. Neid märgitakse murdudena, milledes lugeja näitab gramm-molekulide arvu, mida sisaldab lahus, mille liitrite arvu näitab murru nimetaja; näiteks:

2/1 *m* — kahemolaarne lahus, s. o. lahus, mis sisaldab liitris kaks gramm-molekuli;

1/1 *m* — molaarne lahus, s. o. lahus, mis sisaldab liitris ühe gramm-molekuli;
1/10 *m* — kümnendikmolaarne lahus, s. o. lahus, mis sisaldab ühe gramm-molekuli kümnes liitris (ehk ühe kümnendiku gramm-molekuli liitris), jne.

Molaarsete lahuste kasutamine on väga hõlpus, sest ühesuguse kontsentratsiooni puhul sisaldavad võrdsed ruumalaühikud võrdse arvu lahustatud aine molekule. Järelikult kui keemilise reaktsiooni protsessis aine *A* üks molekul reageerib aine *B* ühe molekuliga, siis on reaktsiooni lõpuleviimiseks tarvis võtta võrdsed ruumalad lahuseid; kui üks *A* molekul reageerib kahe *B* molekuliga, siis on lahust *B* tarvis võtta kaks korda rohkem kui lahust A, jne. Kui lahused on erineva molaarse kontsentratsiooniga, siis on ümberarvutamist ikkagi kerge teostada: oletame, et lahus *A* on näiteks 1/1 *m*, lahus *B* — 1/10 *m* ja üks *A* molekul reageerib ühe *B* molekuliga. On selge, et antud juhul tuleb lahust *B* võtta ruumala järgi 10 korda rohkem kui lahust *A*.

***Harjutusi:*** 1) Mitu grammi $KMnO_4$ sisaldub ühes liitris 1/10 *m* lahuses?
2) Mitu ml 1/1 *m* KOH-lahust tuleb võtta reaktsiooniks 50 ml 1/10 *m* lahusega?
3) Mitu ml 1/20 *m* lahust on võimalik valmistada 10 grammist NaOH-st?

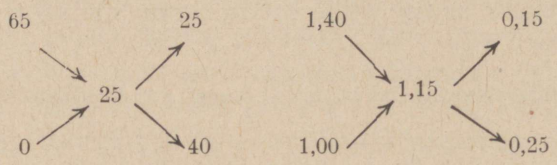
Küllalt sageli märgitakse lahuse kontsentratsioon lihtsalt lahustatud aine grammide arvuga liitris. Ümberarvutamist molekulaarse kontsentratsiooni peale (ja vastupidi) on sel juhul kerge teha.

***Näide.*** Ühes liitris lahuses on 1 g NaOH. Et NaOH molekulkaal võrdub 40-ga, on selge, et lahus on 1/40 *m*.

3) Kahjuks väljendatakse lahuste kontsentratsioone sagedasti ka lahustatava aine grammide arvuga, 100 g või 100 ml lahustile arvatult. Et seejuures ei anta tavaliselt lahuse erikaalu, siis ei ole säärastel juhtudel lahuse kontsentratsiooni ümberarvutamine molekulaarse peale võimalik. Sama on kehtiv ka väga laialt levinud viisi kohta — lahuse kontsentratsiooni märkida lahustatud aine protsentides (1 g 100 g lahuse kohta). Tööstuses hinnatakse lahuseid mõnikord erikaalu järgi.

4) Tihtilugu tuleb keemia praktikas teatava protsentuaalse sisalduse või erikaaluga lahustest valmistada lahjemaid või kangemaid lahuseid. Tarvilik kaaluline (protsentuaalse kontsentratsiooni puhul) või ruumalaline (erikaalulise märkimise korral) segatavate vedelikkude vahekord leitakse kergesti nn. segamisreegli abil, mis kujutab endast arvutamise skeemi, nagu see selgub järgmistest näidetest.

Oletame, et tuleb valmistada: 1) 65%-lisest lahusest ja veest (0%) 25%-line lahus; 2) lahusest erikaaluga 1,40 ja veest lahus erikaaluga 1,15.




Järelikult tuleb: 1) 65%-lise lahuse 25 kaaluühiku kohta võtta 40 kaaluühikut vett, 2) segatavad ruumalad suhtugu nagu 0,15/0,25, s. o. nagu 3/5.

***Katse 10.*** L a h u s t e l a h j e n d a m i n e. Kontsentreeritud soolhappest (erikaal 1,19) ja veest valmistada lahus erikaaluga 1,05. Ruumala arvutus teostada segamisreegli abil. Tulemusi kontrollitakse, mõõtes saadavat lahust areomeetriga.

K ü l l a s t a t u d lahuse kontsentratsioon määrab aine l a h u s t u v u s e antud tingimustel. Kahjuks ei ole käesoleva ajani olemas kuigi täielikult väljatöötatud teaduslikku teooriat, mis võimaldaks ühendada üksikute uurimiste tulemusi ja üles seada lahustumise üldreegleid. Põhjustatud on see teataval määral sellest, et temperatuuri mõju mitmesuguste ainete lahustumisele on teravalt erinev.

Ainuke, millest võib teataval määral siiski juhinduda, on muistne katseliselt leitud juhtlause: s a r n a n e l a h u s t u b s a r n a s e s. Selle juhtlause mõte seisneb kaasaegsete seas molekulide ehituse kohta kujunenud vaadete valgusel selles, et kui lahustil enesel on molekulid mittepolaarsed või vähepolaarsed (näit. bensiinil, eetril), siis lahustuvad selles hästi mittepolaarsete või vähepolaarsete molekulidega ained, halvemini — tugevasti arenenud polaarsusega ained ja praktiliselt üldse ei lahustu ained, mis on ioonilise ehitusega. Seevastu lahustab lahusti, mille molekulid on tugevasti arenenud polaarse karakteriga (näiteks vesi), tavaliselt hästi polaarse molekuliga aineid või osaliselt ioniseeritud tüüpe, väga halvasti aga mittepolaarsete molekulidega aineid.

5) Lahusti polaarsust iseloomustab tema d i e l e k t r i l i s e k o n s t a n d i suurus ($\varepsilon$). Viimane näitab, mitmekordselt väheneb, võrreldes tühikuga ($\varepsilon = 1$), külgetõmbumine või eemaletõukumine kahe antud keskkonda asetatud elektrilaengu vahel. Selline mõju vähenemine kõigi teiste võrdsete tingimuste juures on seda suurem, mida polaarsemad on antud aine-keskkonna molekulid.

Kuigi vastavalt § 1 toodud disperssete süsteemide klassifikatsioonile võivad lahustatava aine ja lahusti agregaatolekud hoopis erinevad olla, ometi tuleb praktiliselt tegemist teha mitmesuguste ainete lahustamisega peaaegu ainult vedelikes, peamiselt vees. Seepärast vaadeldakse edaspidises kursuse käigus peamiselt v e s i l a h u s e i d.

Mitmesuguste g a a s i d e lahustuvus on väga erinev. Samal ajal kui näiteks 100 ruumalaühikut vett lahustavad tavalistes tingimustes 2 ruumalaühikut vesinikku, absorbeerib üks ruumalaühik vett samades tingimustes umbes 400 ruumalaühikut kloorvesinikku. Enamik gaase lahustub paremini vähem polaarseis lahuseis, kui seda on vesi. Soojendamisel väheneb enamasti alati gaaside lahustuvus vedelikes. Seepärast läheb vedelike keetmisel sagedasti korda neid täielikult vabastada lahustunud gaasidest.

Gaaside lahustuvus vedelikes on proportsionaalne rõhuga, mille all on gaas (H e n r y s e a d u s). Seepärast eralduvad lahustunud gaasid rõhu vähenedes. Sellekohaseks näiteks võib olla tavaline selterss, mis kujutab enesest $CO_2$ küllastatud, suure rõhu all valmistatud vesilahust: korgi avamisel väheneb rõhk pudelis atmosfäärirõhuni ja lahustunud süsihappegaas eraldub tormiliselt.

Gaaside s e g u lahustumisel absorbeerub igaüks neist gaasidest proportsionaalselt oma osarõhule (D a l t o n'i s e a d u s). Daltoni seaduse järgi on võimalik arvutada näiteks vees lahustunud õhu koostist. Et õhu peamiste gaaside — lämmastiku ja hapniku lahustuvus vastab (tavalistes tingimustes) 2 ja 4 ruumalaühikule 100-ruumalalises veeühikus, nende osarõhk õhus on aga (umbkaudu) $^4/_5$ ja $^1/_5$ atmosfääri, siis saame nende suhtelise vahekorra lahuses: $N_2$-le $: 2 \cdot {}^4/_5 = 1{,}6$ ja $O_2$-le $: 4 \cdot {}^1/_5 = 0{,}8$. Nii on lahustunud lämmastiku ja hapniku ruumalaühikute suhe 2 : 1, samal ajal kui õhus nende suhe on 4 : 1. Mõlemad ülaltoodud seadused on täiel määral kehtivad ainult lahjade lahuste suhtes ja neil juhtudel, kui ei teki lahustatava gaasi keemilist toimet lahustisse.

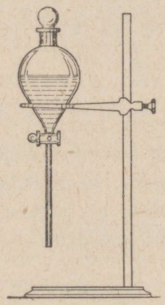
***Katse 11.*** Õ h u l a h u s t u v u s v e e s. Katse teostatakse joonisel 57 näidatud seadeldisega. Kolb ja juhttoru täidetakse ääreni veega, mis on enne seda küllalt kaua seisnud kolikupuutes õhuga. Siis aetakse vesi kolvis keema ja hoitakse kolbi keemistemperatuuril mitme minuti kestel. Eralduv õhk kogutakse silindrisse. Katset võidakse teostada kvantitatiivselt, kui asendada silinder gradueeritud toruga ja mõõta kolvi ruumala.

V e d e l i k e lahustamisel vedelikes võivad esineda mitmed juhud. Mõned (näit. piiritus ja vesi) segunevad teineteisega igasuguses vahekorras, teised (näit. vesi ja bensiin) on teineteises praktiliselt lahustumatud. Kõige üldisemad on p i i r a t u d vastastikuse lahustumise juhud, nagu seda võib täheldada näiteks vee—eetri süsteemis. Soojendamisel muutub vedelike lahustuvus vedelikes erinevalt. Teatavail juhtudel leiab aset lahustuvuse suurenemine, teistel juhtudel vähenemine.

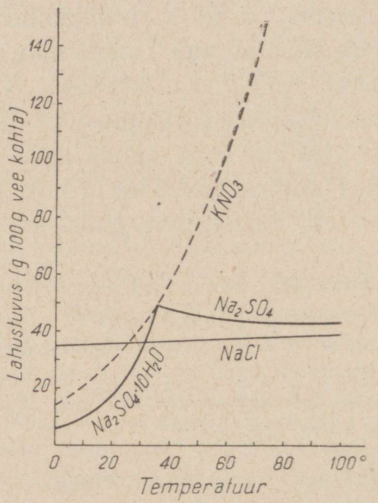
*Katse 12.* Vastastikune vee ja eetri lahustuvus. Lahutuslehtrisse (joon. 93) lastakse vähehaaval vett ja eetrit. Pärast lehtri sulgemist korgiga loksutatakse teda ja jäetakse siis vedelik seisma. Kujuneb kaks kihti, milledest ülemine on vee lahus eetris (100 ruumalaosa kohta lahustub 2 osa), alumine — eetri lahus vees (100 ruumalaosa kohta 8 osa). Peale korgi avamist kraani kaudu vedeliku väljalaskmist reguleerides eraldatakse mõlemad kihid. Eetri esinemist veekihis võib tõestada sel teel, et väike kogus lahust soojendatakse katseklaasis; siis eralduvad eetri aurud, mis süüdatuna põlevad. Vee esinemine eetrikihis tehakse kindlaks, lisades vedelikule vähesel määral veevaba vasevitrioli: see muutub kristallhüdraadi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tekkimise tagajärjel siniseks. Kõik toimingud eetriga tuleb sooritada tulest eemal.

*Katse 13.* Fenooli—vee süsteem. Temperatuuri mõju lahustumisele on eriti märgata fenooli (karboolhappe)—vee süsteemi puhul. Alla 68° on mõlemad ained teineteises piiratult lahustuvad, üle selle temperatuuri aga piiramatult. Seepärast muutub kuum lahus jahutamisel häguseks (mõlema aine eraldumise tagajärjel), uuesti soojendamisel aga jälle läbipaistvaks.

Katseklaasi pannakse vähesel määral fenooli, millele võrdne ruumala vett peale valatakse. Tekib kaks kihti: alumine on vee lahus fenoolis ja ülemine fenooli lahus vees. Katseklaasi soojendamisel segunevad mõlemad kihid täielikult, jahutamisel aga eralduvad emulsiooni tekkides uuesti. Katseklaas selle emulsiooniga asetatakse klaasnõusse, milles on külm vesi, ja hakatakse seda vähehaaval soojendama. 68° temperatuuril (termomeeter) muutub vedelik läbipaistvaks.



Joon. 93. Lahutuslehter.




Joon. 94. Lahustuvuskõveraid.

Tahkete ainete lahustuvus vedelikes osutub alati piiratuks ja kõigub üksikute lahustatavate ainete ja lahustite suhtes väga suurtes piirides. Peaaegu igal juhul suureneb lahustuvus temperatuuri tõusuga. Lahustuvuse olenevust temperatuurist on väga hõlpus graafiliselt väljen-

dada lahustuvuskõveratena, millede kolm tüübilist kuju on toodud joonisel 94. Nagu jooniselt näha, suureneb NaCl lahustuvus temperatuuri tõusuga väga aeglaselt, $KNO_3$-l aga väga kiiresti.

Komplitseerituma kuju omab naatriumsulfaadi lahustuvuskõver. 32,4° temperatuuril laguneb tema kristallhüdraat ja läheb üle veevabaks soolaks. Sellele vastabki lahustuvuskõvera murre, mis sisuliselt kujutab endast kahe eri kõvera kombinatsiooni. Kuni 32,4°-ni küllastunud lahus on tasakaalus sademetega, mis koosnevad $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$-st, üle selle temperatuuri — veevaba $Na_2SO_4$-ga. Kõvera järsk muutus näitab, et nende ainete lahustuvus on oluliselt erinev. Sama võime täheldada teistel analoogilistel juhtudel: iga kristallhüdraat omab enda jaoks karakteerse lahustuvuse.

*Katse 14.* NaCl lahustuvuse määramine. Et lahustuvus määratakse (antud temperatuuril) küllastunud lahuse kontsentratsiooni järgi, tuleb esijoones valmistada see. Selleks keedetakse katseklaasis vähese veega tükk aega NaCl liiga, mis seejärel jahutatakse teatava temperatuurini (termomeeter) suures külma veega klaasis. Saadud küllastunud lahus filtritakse läbi kuiva filtri enne täpsetel kaaludel kaalutud portselankaussi (10—20 tilka), mille järel kauss uuesti kaalutakse. Kahe kaalumise vahe annab katse jaoks võetud lahuse kaalu. Selle järel kaetakse kauss enne täpsetel kaaludel kaalutud lehtriga ja hakatakse kaussi võrgul ettevaatlikult soojendama. Soojendamist jatkatakse, kuni lehter muutub täiesti kuivaks. Pärast seda jahutatakse kauss koos lehtriga eksikaatoris ja kaalutakse täpsetel kaaludel. Saadud kaalu ja kausi ning lehtri kaalu summa vahe on NaCl kaal. Teades seda ja katseks võetud küllastunud lahuse kaalu, on kerge leida viimases leidunud vee kaalu (vahet arvutades) ja selle järel arvutada NaCl lahustuvus katse temperatuuril ühe ülaltoodud väljendusviisi järgi.

*Katse 15.* Soolade puhastamine ümberkristallimise teel. Nähtust, et lahustuvus muutub olenevalt temperatuurist, kasutatakse tööstuses ainete puhastamiseks ümberkristallimise teel. Kui näiteks mingisuguse lisandite tõttu ebapuhta soola kõrgel temperatuuril küllastatud lahust jahutada, siis eraldub suur osa puhastatavast soolast settena. Seejuures jäävad lisandid lahusesse, sest ka külmas ei muutu lahus lisandite vähese hulga tõttu nende suhtes küllastunuks. Analoogiliselt on võimalik puhastada kõiki aineid, millede lahustuvus oleneb suurel määral temperatuurist.

Umbes 15 g $KNO_3$, mis on saastatud vähese hulga vasksulfaadiga, lahustatakse, soojendades 15 ml vees, mille järel klaas lahusega asetatakse külma vette. Klaaspulgaga segamise tagajärjel eraldub kohe suur hulk väga väikesi $KNO_3$ kristalle. Vasksulfaat jääb lahusesse (nn. emalahusesse). Kristallid filtritakse, pestakse filtril kergelt veega ja kuivatatakse siis filterpaberi vahele surudes. Kuivatatud kristallide kaalumise teel on võimalik selgitada nende saagist.

*Katse 16.* Soolade puhastamine aurutamise teel. Juhtudel, kui aine lahustuvus temperatuuriga vähe muutub, osutub selle puhastamine ümberkristallimise teel võimatuks. Selliste ainete puhastamist teostatakse nende küllastatud

lahuste aurutamise teel, s. o. viimastest teatava hulga vee eraldamisega. Seejuures langeb suurem või vähem osa puhastatavat ainet kristallidena välja, lisandid aga jäävad lahusesse.

Umbes 25 g vasksulfaadiga saastatud keedusoola lahustatakse soojendamisel 100 ml vees. Saadud lahus aurutatakse portselankausis kuni $^1/_3$-le algruumalast. Eralduvaid keedusoolakristalle käsitletakse edasi nii, nagu on näidatud eelmises katses. Vasksulfaat jääb lahusesse.

§ 3. **Vesi looduses.** Maakera algajastul, kui tema pinna temperatuur ulatus mitme tuhande kraadini, hakkas vesinikust ja hapnikust tekkima vesi. Edaspidine maakera kõva koore areng on ülitihedalt seotud veega. Sulas massis tekkinud mineraalid lülitasid kas vett oma keemilisse koostisse või hoidsid kinni, suure rõhu all tardudes, veeauru (ühes teiste gaasidega) lahusena. Näiteks kui tükki graniiti kuumutada üle 1000°, eralduvad gaasid, millede ruumala ületab mitmekordselt graniidi oma, kusjuures suurema osa eraldunud gaaside ruumalast moodustab veeaur. Ühenduses sellega on veeaurul väga suur tähtsus vulkaaniliste pursete puhul.

Edasisel maakera koore jahtumisel vabaks jäänud vesi siirdus vedelasse olekusse ja kattis umbes $^3/_4$ maakera pinnast (510 milj. km$^2$). Tekkinud soojad veekogud (mered) kujunesid elu tekkimise keskkonnaks: nimelt on nendes tõenäoselt tekkinud ja pikkade geoloogiliste ajastute vältel arenenud esimesed elu alged. Lõpuks siirdus elu osaliselt kuivale; siiski jäi vesi ikkagi põhjapanevalt vajalikuks aineks elu alalhoidmisel.

Üldist veehulka maakeral hinnatakse $2 \cdot 10^{18}$ tonnile. Umbes $^3/_5$ sellest kogusest on koondunud meredesse ja ookeanidesse. Ülejäänud $^2/_5$-st moodustavad võrdlemisi väikese osa mandri veekogud ning jää ja õhu veeaurud, suurem osa aga peitub maakera tahkete ainete koostises.

1) Maakera pinnal asetsevast magedast veest moodustavad suurema osa (u. 23 miljonit km$^3$) kontinentaalsed jäämassid, esijoones Antarktises ja Gröönimaal. Jõed ja pinnaveed moodustavad kokku ainult u. 250 tuh. km$^3$. Enam-vähem niisama suur osa langeb ka järvedele. Atmosfääris on u. 13 tuh. km$^3$ vett auruna. Kui summeerida kogu maakera magedad veed, siis saame umbes 24 milj. km$^3$, s. o. koguse, mis vastab umbes 2%-le ookeanide veemassist.

Meil teada olevate geoloogiliste ajastute kestel on vaba vee hulk säilinud enam-vähem püsivana. Kuigi ka praegusel ajal toimub mitmeid protsesse, millede kestel vesi püsivaisse ühendeisse astub, leiavad samal ajal ometi aset ka vastupidised protsessid, mis seda kadu tasakaalustavad. Maakera sügavates kihtides kõrgel temperatuuril ja kõrge rõhu all toimuvate keemiliste protsesside tagajärjel tekib nn. „juveniilne vesi", mis hiljem kandub maapinnale külma- ja kuumaveeallikatena. Nii

ühed kui teised võivad tekkida ka tavalise põhjavee arvel ja sisaldavad sagedasti lahustunud soolasid ja gaase. Siis nimetatakse neid mineraalveteks, mida sagedasti kasutatakse tervistavaiks või tööstuslikeks otstarbeiks.

Vee suur soojusemahutavus (ligikaudu 3300 korda suurem kui õhu soojusemahutavus) põhjustab ookeanide suure mõju klimaatilistele olukordadele. Võimsad sooja- ja külmaveehoovused põhjustavad kliima iseärasusi nendes maades, millede läheduses need voolavad. Näiteks Euroopa kliima on tugevasti mõjustatud soojast Golfi hoovusest, mis algab ekvaatori alt, möödub Florida (Põhja-Ameerikas) rannikust, Inglismaast ning Norrast ja kaob Põhja-Jäämerre. Tema lõpp ulatub Koola poolsaareni. Tänu sellele ei külmu Murmanski sadam kinni, kuna samal ajal näiteks lõunapoolse asetusega Leningradi sadam talviti kinni külmub. Lääne-Euroopa pehmet kliimat põhjustab nimelt Golfi hoovus, mis kannab aasta ringi tema kallastele suuri soojaveemasse, tasandades sellega teravaid temperatuuri kõikumisi. Vastandina säärasele merekliimale iseloomustab kontinentaalset kliimat merest eemal asetsevates maades järsk temperatuuri vaheldus aastaaegade kestel. Samal põhjusel — vee suure soojusemahutavuse tagajärjel — on öösise ja päevase temperatuuri vahe kontinentaalse kliimaga maades väga terav, muutub aga vaevaltmärgatavaks väikestel ookeanisaartel.

Lahustades atmosfääri gaase ja kandes neid hoovustega suurte vahemaade taha, etendab ookean käsikäes tuultega teatavat osa atmosfääri koostise reguleerimisel. Sel alal on tema osatähtsus eriti suur süsihappegaasi suhtes.

Aurumise tagajärjel suunduvad määratu suured kogused vett iga päev atmosfääri. Õhus sisalduv veeaur (käsikäes süsihappegaasiga) etendab väga suurt osa maapinna soojuse tasakaalus: ta laseb maapinnale suure osa päikesekiiri, pidurdab aga märgatavalt vastupidist soojuse kiirgust maapinnalt ja aitab niimoodi kaasa soojuse säilitamisele maapinnal. Mitte vähem tähtis ei ole veeauru absorbeeriv osa väga lühikese lainepikkusega päikesekiirtele. Kui neid ei pidurdaks veeaur õhus, siis surmaksid nad väga lühikese aja jooksul kogu elu maa peal.

Sattudes kõrgemasse külma õhukihti, tiheneb (koondub) veeaur piiskadeks, mis moodustavad pilvi. Õhuvooluga edasi kandudes viivad pilved vett kaugele esialgsest aurumiskohast ja saadavad lõpuks ta tagasi maapinnale vihma või lume näol. On arvutatud, et kogu aastane sademete hulk vastab veehulgale, mis kataks kogu maakera 74 cm paksuse veekihina. Nimelt annavad vihmaveed võimaluse elu arendamiseks ning säilitamiseks peaaegu kogu kuiva maakerapinna ulatuses. Üksikutes

kuivades rajoonides võtavad nende osa endi peale jõgede veed, mis saavad alguse mäeseljandike lumest ning liustikest. Kasutades seesuguste jõgede vett kunstliku niisutamise jaoks, on võimalik elustada ulatuslikke kõrvealasid, mida tehakse meilgi näiteks Kesk-Aasia kõrbedes, mis on kunstliku niisutuse (irrigatsiooni) teel muudetud õitsvateks puuvilja-aedadeks ja -põldudeks. Teiselt poolt võidakse mäestike veevoolusid ja kiiresti voolavaid jõgesid kasutada määratu hulga elektrienergia tootmiseks. Praegusel ajal on Nõukogude Liidus selleks otstarbeks juba valminud ja valmimisel gigantseid ehitisi (näit. Dneproges).

Vihmaveed, mis langevad mäemassiividele, hoitakse osaliselt kinni nende suuremates või vähemates lõhedes. Talvisel vee külmumisel tekkiv jää suurendab neid lõhesid, murendab kivimeid ja muudab sajandite kestel kaljud vähemate või suuremate rusude kogumiks. Olles alaliselt vee, õhu ja temperatuurikõikumiste mõju all, peenestuvad rusud järk-järgult ikka enam. Vihmaveed võtavad nendest välja kõik lahustuvad osised ja kannavad neid ühes heljumitena kaasaviidavate mittelahustuvate osakestega (peamiselt liiva ja savina) jõgedesse. Siin sorteeritakse kaasakantud osad erikaalu järgi: kivimite murenemisel sadestub kõige lähemale nende tekkekohale liiv, kaugemal, kohtades, kus jõevool on aeglasem, setib savi. Sajandite vältel tekivad sel viisil piki jõesängi suured liiva- ja savilademed, mille tagajärjel jõepind tõuseb ja jõgi ise ümber asendub, rajades endale tee uues sihis. Tühjaks jäänud vanas jõesängis (soodis, umbkoolus) hakkab kujunema muld ning arenema kuivamaataimestik.

Kui murenenud kivimis leidub peale liiva ja savi veel teisi mittelahustuvaid osiseid, siis sorteerib vesi ka need nende erikaalu järgi. Nii tekivad paljude kasulikkude maapõuevarade, näit. kulla lademed: tema erikaalult rasked osad setivad koos liiva jämedamate osadega võrdlemisi lähedale kivimite murenemise kohale ja kujunevad väljad, kus tavaliselt toodetaksegi kulda.

Jõgede vees suspendeerunud kõige peenemad osad (nn. kõnts) koosnevad mõnikord taimekasvuks tarvilikest aineist. Sellelt seisukohalt omavad eriti suure tähtsuse kevadised jõgede üleujutused, sest seejuures sadestub osa muda ümbritsevale tasandikule, suurendades selle viljakust. Sellelt seisukohalt on hästi tuntud Niiluse (Egiptuse) üleujutamise tähtsus. Sellega on osaliselt seletatav ka heinasaagi suurenemine üleujutuvais luhtades.

Oma teel mereni võtavad jõgede veed õhust enestesse küllalt suured kogused süsihappegaasi, soodustades (keemiliste reaktsioonide varal)

mitmesuguste jõesängis leiduvate kivimite lahustamist. Seepärast, mida ligemal merele, seda enam suureneb lahustunud ainete sisaldus jõevees. Ometi ei tõuse see tavaliselt palju üle 0,05%. Vaatamata sellele suhteliselt vähesele lahustunud soolade sisaldusele kantakse neid päev-päevalt jõgesid kaudu mitmed miljardid tonnid merre. On arvutatud, et näiteks Don kannab iga aasta jooksul Aasovi merre 16 miljonit tonni lahustunud soolasid.

Soolade sisaldus merevees on võrratult suurem kui jõevees. Ookeanivees on see keskmiselt 3,5%. Enam-vähem suletud meredes kõigub soolade sisaldus olenevalt suubuvate jõgede veerohkusest ja kliimavööndist, milles meri asetseb. Nii ulatub Vahemere soolsus kuni 3,9%, kuna Läänemere soolsus on keskmiselt ainult 0,5%. Must meri sisaldab (ülemistes kihtides) u. 2% lahustunud soolasid.

Ookeani soolade seas on märgatavas ülekaalus kloori ja väävelhappe ühendid naatriumiga ja magneesiumiga. Keskmine merevee elemendiline koostis (Goldschmidt, 1933. a.) on näha alltoodud andmeist (protsentides kaalu järgi):

| | | | |
|---|---|---|---|
| O ... 85,9 | S ... 0,088 | Sr ... 0,001 | Rb ... 0,00002 |
| H ... 10,8 | Ca ... 0,042 | B ... 0,001 | Li ... 0,000007 |
| Cl ... 1,39 | K ... 0,037 | Si ... 0,0001 | Zn ... 0,000007 |
| Na ... 1,07 | Br ... 0,007 | F ... 0,0001 | P .... 0,000006 |
| Mg ... 0,130 | C ... 0,002 | Fe ... 0,00003 | J .... 0,000005 |

Peale ülalloetletute sisaldab ookean peaaegu kõiki teisigi keemilisi elemente, aga veel vähemates kogustes. Nii näiteks leidub 1 tonnis merevees 0,000004 g kulda. Nagu toodud andmeist näha, on kaaliumisoolasid ookeanivees väga vähe võrreldes naatriumisooladega. Tingitud on see sellest, et esimesi hoiab muld märksa tugevamini eneses kinni kui teisi. See olukord on väga tähtis kuivamaataimestikule, sest et kaaliumisoolad on nendele võrratult tähtsamad kui naatriumisoolad.

2) Merevett (põhikoostises) saab valmistada kunstlikult, kui iga liitri mageda vee kohta võtta 35 g järgmiste soolade segu: $NaCl$ — 77,75%, $MgCl_2$ — 10,88%, $MgSO_4$ — 4,74%, $CaSO_4$ — 3,6%, $K_2SO_4$ — 2,47%, $CaCO_3$ — 0,34%, $MgBr_2$ — 0,22%.

Kõige raskemini lahustuvad merevee osised sadestuvad pidevalt ookeani põhja. On arvutatud, et aasta jooksul ladestub umbes 2300 miljonit tonni soolasid, milledest peamine osa langeb $CaCO_3$-le. Selle tulemusena kujunevad määratu suured lubjakivi- ja kriidilademed; need ei ole

muud kui surnud mikroskoopiliste mereinfusooride karpide jäänuste kuhjumid. Need karbid on ehitatud vees lahustunud kaltsiumkarbonaadist. Nii ühed kui teised lademed saavad tekkida ainult võrdlemisi mittesügavates ookeanikohtades, sest suurtes sügavustes lahustub settiv $CaCO_3$ uuesti, nimelt selle tagajärjel, et lahustunud süsihappegaasi sisaldus suureneb. Sügavates kohtades on ookeani põhi kattunud erilise punase saviga; see on tekkinud nähtavasti vulkaaniliste pursete tuhast, mis on maailmaruumist kosmilise tolmuna maa peale sattunud.

Maavärisemiste ja teiste geoloogiliste muutuste tagajärjel on mered maakera ajaloo kestel oma asukohta korduvalt muutnud. Näiteks moodustas kogu Lõuna-Venemaa võrdlemisi mitte väga ammusel (geoloogia seisukohalt) ajastul pideva mere, mis taandus hiljem oma praegustesse piiridesse. Samal viisil oli omal ajal veega kattunud ka Lääne-Siber. Üleskerkinud merepõhja pinnale jäid lubjakivi-, kriidi- jne. lademed ja rida soolase veega järvi, osalt juba kuivanuid, osalt praegugi esinevaid (Kaspia ja Araali meri, Eltoni ja Baskuntšaki järv jne.). Kuivaks jäänud merepõhjale tekkis sajandite jooksul mullakiht, mis enam või vähem sügavale enese alla mattis kunagise mere sadestised.

Suletud soolajärvede kuivamise protsess areneb praeguselgi ajal. Eriti huvitava näitena esineb Kara-Bogaz-Goli laht Kaspia meres. Selle lahe määratu suurelt pinnalt (18 000 $km^2$) on vee aurumine, eriti suvisel ajal, ülirohke. Seejuures toimub vee juurdetulek ainult kitsa ning madala väina kaudu, mis ühendab lahte merega: merevesi voolab pidevalt lahte, kandes sellesse 350 000 tonni lahustunud soolasid päevas. Olenevalt sellest vee juurdevoolamisest tuhandete aastate kestel on Kara-Bogaz-Goli lahe soolsus tõusnud 24%-ni, samal ajal kui Kaspia mere enda soolsus on tõusnud ainult 1,3%-ni. Vesi Kara-Bogaz-Goli lahes on niivõrd kange lahusena, et temperatuuri langedes alla $+5{,}5^0$ eraldub temast $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ kristalne sade, mis vee soojenedes uuesti lahustub.

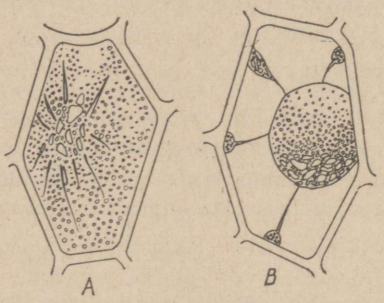
Kuivamisprotsessi poolest sarnaneb Kara-Bogaz-Goli lahega terve rida Liidu soolajärvi, mis esinevad peamiselt Euroopa-osa kagus ja Lääne-Siberis. Nendes ülekaalus olevate soolade koostis on sagedasti erinev. Nii on Kara-Bogas-Goli lahele iseloomulik, et ta peale kloorisoolade sisaldab rohkesti ka väävelhappesoolasid, kuna aga mõnda teist järve iseloomustavad süsihappe-, boorhappe-, magneesiumi- jne. soolad. Lahustunud soolade kõrge kontsentratsiooni tõttu osutuvad need kuivavad järved võimsateks toorainete baasideks keemiatööstuse arendamisel.

§ 4. **Lahuste omadusi.** Lahustumisprotsessi tulemusena esineb muutusi mitte ainult lahustatava aine, vaid ka lahusti omadustes. Lah-

jade lahuste korral võib need muutused jagada kahte tüüpi: 1) lahustatava aine loomusest olenevad ja 2) sellest mitteolenevad. Esimesed, mis on peaasjalikult tingitud solvatatsiooninähtuse esinemisest, avalduvad värvuse, ruumala jne. muutustes ja on spetsiifilised igale antud paarile: lahustatavale ainele ja lahustile. Teiste peamiseks tunnuseks osutub *lahusti enese* kontsentratsiooni vähenemine teise aine jaotumisel temasse. On ilmne, et see vähenemine esineb seda tugevamini, mida suurema osa üldisest ruumalast võtavad endi alla lahustatud aine molekulid, s. o. mida kõrgem on viimase kontsentratsioon.

Üheks nähtuseks, mis on vahetult seotud lahusti kontsentratsiooni muutusega, on *osmoos*. See leiab aset, kui puutuvad kokku kaks erineva kontsentratsiooniga lahust, mis on teineteisest eraldatud *poolläbilaskva* vaheseinaga (tõkkega), mis lahusti molekulid vabalt läbi laseb, kuid ei võimalda lahustatud aine osakeste läbipääsu. Sääraseid poolläbilaskva tõkke omadusi evib enamik elavate organismide kudesid, eriti aga taimerakkude vaheseinad.

Kui niisugune rakk, mille sisu kujutab enesest mitmesuguste ainete lahjat vesilahust, asetada mingisuguse soola kangesse lahusesse, siis muutub normaalse raku (joon. 95, *A*) välimus teatava aja möödudes: rakumahl (protoplasma) koguneb ühele küljele, jättes suurema osa alguses enda poolt täidetud ruumist tühjaks (joon. 95, *B*). Kui aga normaalne rakk asetada veel lahjemasse lahusesse, kui on rakumahl (või lihtsalt vette), siis ta paisub pidevalt, tõmbub pingule ja võib lõpuks lõhkeda. Kui viimaks asetada rakk lahusesse, mis on üldiselt sama molekulaarse kontsentratsiooniga kui rakumahl, siis ei toimu temaga mingisuguseid märgatavaid muutusi.



Joon. 95. Osmootilised nähtused rakus.

On ilmne, et kõigi nende nähtuste põhjusi tuleb otsida raku sees ja temast väljaspool asetsevate lahuste erinevast kontsentratsioonist. Tõepoolest, kui näiteks väline lahus on kangem, siis leidub tema ruumalaühikus vähem vee molekule (ainuüksi need on võimelised tungima läbi vaheseina) kui raku sisemise lahuse samas ruumalas. See aga tähendab, et teataval ajaühikul tungib läbi vaheseina molekule seest välja rohkem kui vastupidi. Järelikult hakkab vesi rakust järk-järgult välja tungima, mille tagajärjel rakumahla ruumala väheneb, tema molekulaarne kontsentrat-

sioon aga suureneb. On selge, et tasakaal saavutatakse siis, kui ajaühiku vältel tungib rakku niisama palju vedelikku, kui temast välja tungib. Sellepärast on võimalik, suurendades välise lahuse kontsentratsiooni, saavutada rakumahla osalist või täielikku ärakuivamist. Vastupidine toimub nähtavasti raku asetamisel tugevasti lahjendatud lahusesse: sel juhul toimub raku väljavenimine.

Ühe või teise koe rakkude kõrvalekaldumine harilikust asendist on tavaliselt seotud organismi valutundega. Selles võib igaüks veenduda järgmise katsega: kui jõevette sukeldudes avada silmad, siis hakkab silmadel valus silmade koerakkude väljavenimise tõttu osmoosi tagajärjel. Osmoos on tingitud sellest, et silmakudede rakumahla lahustunud ainete molekulaarne kontsentratsioon on kõrgem kui lahustunud ainete kontsentratsioon jõevees. Märksa lähem silmakudede rakumahlale on selles suhtes merevesi. Seepärast võib näiteks Mustas meres küllalt kauaks sukelduda lahtiste silmadega, ilma et seejuures oleks märgata valutunnet.

Osmootilised nähtused etendavad organismide eluavaldustes määratu suurt osa. Toidu omastamise, ainevahetuse jne. protsessid on tingitud kudede läbilaskvusest vee ja mitmesuguste lahustunud ainete suhtes või on sellega tihedalt seotud. Teiselt poolt selgitavad osmoosinähtused mitmesuguseid küsimusi, mis on seoses organismi suhtumisega keskkonnasse. Nii näiteks on sellega seletatav olukord, et mageveekalad ei saa elada merevees, küll aga merekalad jõevees.

*Katse 17.* O s m o o s. Tõkkeid, mis on veele läbilaskvad, kuid lahustunud ainete suhtes mitteläbilaskvad, võime valmistada kunstlikult. Üheks sobivaks aineks selle jaoks osutub vaskheksatsüaanoferraat [$Cu_2Fe(CN)_6$], mis tekib vasksulfaadilahuse reageerimisel kaaliumheksatsüaanoferraadi-lahusega järgmiselt:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4$$

Tilk jahedas küllastunud $K_4Fe(CN)_6$-lahust, mis ripub peeneks väljavenitatud klaastoru otsas, kastetakse 1/2 *m* kontsentratsiooniga $CuSO_4$-lahusesse ja visatakse siis kerge tõukega toru otsast vedelikku. Tilk, mis kattub vaskheksatsüaanoferraadi õhukese kelmega, vajub põhja. Tilga sees oleva lahuse suurema kontsentratsiooni tõttu tungib temasse pidevalt vett ja ta paisub selle tõttu. Et seejuures pinna suurenedes kulutatakse kelme kujunemiseks kogu aeg $K_4Fe(CN)_6$, siis muutub tilga erikaal kiiresti vähemaks kui ümbritseval lahusel ja tilk tõuseb üles, kus jatkub kogu aeg suurenemist. Lõpuks, kui seinakese paksus muutub küllaldaseks, langeb kunstlik rakk lõplikult põhja. Tilga ühtlase suurenemise kindlustamiseks on otstarbekohane $CuSO_4$-lahust aeg-ajalt ettevaatlikult liigutada.

Teiseks tähtsaks tulemuseks, mis kaasub lahustamisel lahusti kontsentratsiooni vähenemisega, on tema a u r u r õ h u v ä h e n e m i n e. On teada, et vedelik on oma aurudega tasakaalus siis, kui tema pinnalt

auruvate molekulide arv on võrdne molekulide arvuga, mis sadestuvad tema pinnale gaasilisest olekust. Et osa lahuse pinda on kaetud mittelenduva lahustunud aine molekulidega, siis sellele vastavalt väheneb ajaühiku vältel temalt auruvate lahusti molekulide arv. Seepärast asetub tasakaal lahuse korral madalamale tasemele kui puhta lahusti korral, s. o. viimase auru rõhk on lahuse kohal vähem.

Sellest on tingitud kaunis sagedasti esinev nähtus — ainete *niiskumine* õhus. Õhus leiduv veeaur võib, sattudes kokkupuutesse ühe või teise tahke ainega, moodustada selle pinnale pisut lahust. Kui veeauru rõhk saadud vedeliku kohal on vähem tema osarõhust, siis jatkab aur õhus sadestumist, mis viib edaspidisele vaadeldava tahke aine lahustumisele. On ilmne, et see lõpeb alles selle järel, kui lahuse kontsentratsioon langeb seevõrra, et veeauru rõhk tema kohal saab võrdseks veeauru osarõhuga õhus. Sääraseist õhu käes niiskuvaist aineist on laiemalt tuntud kaltsiumkloriid, mida (samuti kui kanget $H_2SO_4$) asetatakse sagedasti talveks akende vahele. Kogudes akendevahelisest õhust endasse veeauru, hoiab kaltsiumkloriid sellega ära akende jäätumise. Halvasti puhastatud keedusoola niiskumine niiske ilmaga on samuti seletatav vähesel määral kergesti lahustuva magneesiumkloriidi esinemisega. Tugevasti vett endasse imevaid, hügroskoopseid (rõskuvaid) aineid kasutatakse sagedasti praktikas gaaside kuivatamiseks.

*Katse 18.* *Lahuse aururõhk.* 10 ml atsetoonis lahustatakse 2—3 g naatriumjodiidi. Osa lahust asetatakse ühte enne elavhõbedaga täidetud torusse (joon. 88). Samal ajal asetatakse teise torusse puhast atsetooni. Võrreldes elavhõbeda taset mõlemas torus näeme, et aururõhk lahuse kohal on tunduvalt vähem kui puhta lahusti kohal.

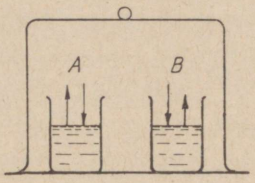
1) Kui klaaskupli alla (joon. 96) asetada klaas lahustiga *A* ja teine klaas lahusega *B*, siis kujuneb klaaskupli all aururõhk gaasilises faasis vastavaks puhta lahusti aururõhule. Aga et lahuse kohal on rõhk madalam, siis sadestub lahuse pinnale ajaühiku vältel lahusti molekule enam, kui temast aurub. Sellest tekkinud molekulide kahanemine auru koostisest täiendatakse gaasilises faasis puhta lahuse edaspidise aurumisega. Selle tulemusena tekib lahusti *ülekanne* *A*-st *B*-sse ja lahuse ruumala suurenemine lahusti arvel. Siit on näha, et see nähtus on analoogiline osmoosile, kusjuures poolläbilaskva tõkke osa täidab gaasiline keskkond (lahustunud aine mittelenduvuse tõttu).

Kui puhta vee ja lahuse aururõhud kanda diagrammile (joon. 97), siis tuleb lahuse kõver madalamale kui vee oma. Sellest tulenevad tähtsad järeldused lahuste keemis- ja külmumistemperatuuri kohta.

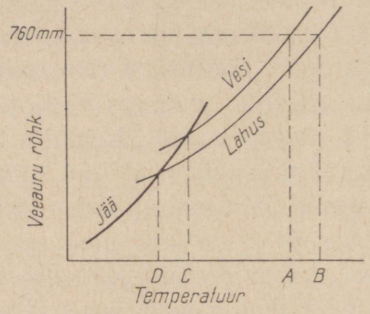
Vedelik keeb siis, kui tema aururõhk muutub võrdseks välise rõhuga, s. o. normaalseil tingimustel 760 mm. Nagu näha joon. 97, saavutatakse

see võrdsus lahuse jaoks kõrgemal temperatuuril (*B*) kui puhta lahusti jaoks (*A*). Keemistäpi sellise tõusu suurus oleneb loomulikult lahuse kontsentratsioonist.

Teiselt poolt, vedelik külmub siis, kui tema aururõhk muutub samasuguseks kui vastaval ainel tahkes faasis. Joon. 97 näitab, et jää aururõhk saavutatakse lahusega madalamal temperatuuril (*D*) kui puhta veega (*C*). Siit järeldub, et lahused külmuvad madalamal temperatuuril kui puhas lahusti, kusjuures külmumistäpi alanemise suurus oleneb lahuse kontsentratsioonist. Nagu teada, külmub merevesi, vastupidi järvede jne. veele, mitte 0° temperatuuril, vaid alles mitmekraadilise külma käes.




Joon. 96. Lahusti ülekanne.




Joon. 97. Vee ja lahuse aururõhud.

***Katse 19.*** Lahuse keemistäpp. Laias katseklaasis keevale veele lisatakse kindlate, näiteks 10-grammiste portsjonite viisi naatriumnitraati, mõõtes iga kord pärast selle lahustumist termomeetriga keeva lahuse temperatuuri.

***Katse 20.*** Lahuste külmumistäpi alanemine. Soola ja lume segusse asetatakse kaks kitsast katseklaasi, üks veega, teine 20%-lise NaCl-lahusega. Samal ajal kui vesi kiiresti külmub, jääb lahus vedelaks.

2) Kui NaCl segada lumega või peenestatud jääga, toimub lahuse tekkimine kaasaskäiva tugeva jahtumisega, mis on tingitud jää sulamisel suure hulga soojuse neeldumisest. Saavutatav madalaim lahuse temperatuur oleneb soola ja lume suhtelistest kogustest ja segamise hoolikusest. Sel teel, et võetakse 33 osa NaCl ja 100 osa (kaalu järgi) lund, on saavutatav selles süsteemis maksimaalselt võimalik temperatuuri alanemine kuni —22°. Kui NaCl asemel 100 osa lume kohta võtta 143 osa $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, siis võidakse temperatuuri alandada ka kuni —55°.

§ 5. **Kristallisatsioon.** Ainete üleminekul lahustunud (ka sulanud) olekust tahkesse olekusse võib esineda kaks juhtu: ühed ained eralduvad suuremate või vähemate kindla vormiga eraldi tükkidena, teised pideva massina, mis on välise kuju ja omaduste poolest

igas suunas ühtlane. Esimest tüüpi tahkeid aineid (näit. soola, suhkrut) nimetatakse kristalseiks, teist tüüpi (näiteks liimi, kautšukit) — amorfseiks.

Aine kristalne või amorfne iseloom oleneb esijoones tema sisemistest omadustest ja selle järel ka tingimustest, milledel toimub aine üleminek tahkesse olekusse. Tingimusi vastavalt muutes on korda läinud saada ilmselt kristalses vormis isegi niisuguseid aineid, mis tavalistes üleminekutingimustes on tüübiliselt amorfsed, nagu kautšuk, liim jne. Lähem amorfsete ainete vaatlus on näidanud, et oma olemuselt koosnevad nad peaaegu kõik kristallidest, kuigi küll nii väikestest, et need ei ole märgatavad mitte ainult palja silmaga, vaid mitte ka mikroskoobis.

Seega on tahkete ainete põhistruktuuriks kristall. Selle mõõtmed olenevad väga suurel määral kristallumistingimustest. Kui soovitakse saada väikesi kristalle, tuleb kõrgel temperatuuril küllastatud lahus kiiresti jahutada (samaaegselt segades). Soovides aga esile kutsuda suurte kristallide tekkimist, jahutatakse küllastunud lahust aegamööda või jäetakse ta tavalises temperatuuris seisma, selleks, et kristallisatsioon toimuks aeglaselt, sedamööda, kuidas aurub vesi.

Küllastunud lahuse järsu jahutamise korral algab kristallisatsioon (eriti segamisel) mitmes kohas korraga, kujuneb n.-ö. palju kristallisatsioonikeskusi, s. o. üliväikesi kristallide algeid. Aeglase jahutamise korral aga ei ole nende esialgselt tekkivate kristallisatsioonikeskuste arv kuigi suur; edasine tahke aine eraldumine lahusest toimub peamiselt aga just nende ümber ja seepärast kujuneb märksa väiksem arv; kuid selle eest suuremaid kristalle. Soolade puhastamisel ümberkristallisatsiooni teel püütakse tavaliselt saada väikesi kristalle, kuna suured sisaldavad endis sageli ühendeid emalahusest, mis väga tugevasti rikub nende puhtust. Seevastu on kristallide kuju uurimiseks soovitav saada võimalikult suuri kristalle.

1) Kui samas nõus on samal ajal lahustamisel mingisuguse aine suuri ja väikesi kristalle, siis lahustuvad väikesed kogu aeg, kuna suured kasvavad. See on tingitud esimeste suurest lahustuvusest. Ühenduses sellega ei ole suurte kristallide suhtes küllastunud lahus veel küllastunud väikeste suhtes. Viimased lahustuvad uuesti, lahuse kontsentratsioon tõuseb ja osa lahustunud ainet ladestub suurte kristallide pinnale. Teoreetiliselt jätkub see protsess, kuni lahusesse jääb üksainus suur kristall. Praktikas ei saa seesugust olukorda küll üldse tekkida, sest et selleks kuluks väga palju aega.

2) Külmades lahustes toimub ühtede kristallide kasvamine teiste arvel aeglaselt, kuumades aga märksa kiiremini. Et peenekristalliline sade läheb kas läbi filtri pooride või ummistab need kiiresti, mille tagajärjel sade aeglaselt filtreerub, tuleb mõnikord kristallide mõõtmeid tehnikas, aga ka kvantitatiivse analüüsi tööde

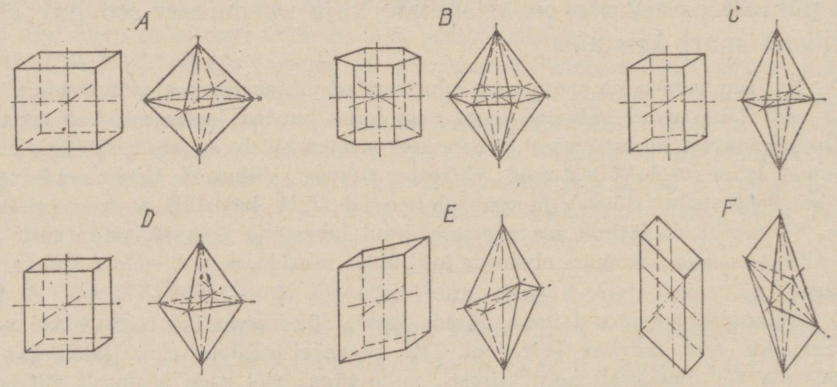
puhul suurendada, sest muidu rikuks isegi väiksemate ainehulkade kadu kogu arvutuse. Enamikul juhtudel on kristallide suurendamiseks küllaldane, kui neid mõneks tunniks lahusesse seisma jätta. Mõnikord on raskesti lahustuvate ainete korral kasulikum lahust tükk aega keeta, sest soojendamisel (lahustuvuse suurendamise ja difusiooni kiirendamise tagajärjel) toimub ühtede kristallide kasv teiste arvel märksa kiiremini.

*Katse 21.* Suurte kristallide saamine. Katseklaasi kallatakse kokku pliiatsetaadi ja kaaliumjodiidi lahjad lahused. Seejuures kujuneb reaktsiooni $Pb(CH_3COO)_2 + 2KJ = PbJ_2 + 2CH_3COOK$ järgi peenekristalliline kollane pliijodiidi sade. Et selle lahustuvus temperatuuri tõusuga väga palju suureneb, lahustub sade katseklaasi soojendamisel. Kui nüüd saadud värvusetut lahust aeglaselt jahutada, katseklaasi kuuma vee klaasi asetades, siis hakkavad aegamööda eralduma väga ilusad suured kulla värvi $PbJ_2$ kristallid.

*Katse 22.* Kristalli kasvamine. Klaaspulga külge seotakse pikk juuksekarv (või niit), mille otsa kinnitatakse Mendelejevi lakiga võimalikult hästi arenenud maarjajääkristall. See lastakse siis klaasi, mille põhjas, külma käes küllastunud lahuses, leidub vähesel määral peeneteralist maarjajääpulbrit. Klaas kaetakse pealt paberiga (tolmu eest) ja jäetakse seisma. Mõne päeva pärast võib märgata vedelikku riputatud kristalli mõõtmete suurenemist klaasi põhjas oleva pulbri arvel ja vee aurumise tõttu lahusest.

*Katse 23.* Kristallide suurendamine. Kahte klaasi lisatakse vähesele lahjale $BaCl_2$-lahusele lahjat $H_2SO_4$. Reaktsiooni $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$ järgi tekib vees peaaegu lahustumatu sade $BaSO_4$. Ühe klaasi sisu aetakse 15—20 minuti jooksul keema ja filtritakse siis vedelikud kummastki klaasist eraldi. Seejuures selgub, et mittesoojendatud klaasi filtraat on märksa hägusem kui teises, kus kristallid said suureneda. Iseenesest on kuuma vedeliku filtreerumise suur kiirus tingitud ühelt poolt sellest, et filtri poorid ei täitu väga peente kristallidega, teiselt poolt vee viskoossuse vähenemisest temperatuuri tõusuga.

Tähtsamaks ja iseloomustavamaks kristallide iseärasuseks on nende vektoriaalsus, s. o. omaduste (vastupidavuse, valguse- ja soojusejuhtivuse, lahustumiskiiruse jne.) ebaühtlus kristalli eri suundades. Osalt

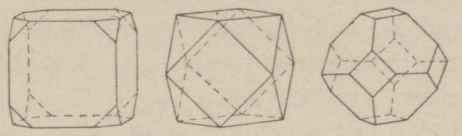



Joon. 98. Kristallide prismalised ja püramiidsed vormid.

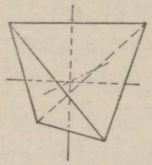
sellest, peamiselt aga eri tahkude erinevast kasvukiirusest on tingitud väga erinevate ja mitmekesiste kristallivormide tekkimine, milledest mõned lihtsamad on näidatud jooniseil 98—101.

Mitmesuguste ainete kristallide vormirikkust on võimalik kokku võtta kuude kristallisüsteemi. Kui kristalli asetada koordinaatteljed, siis lõikavad tema tahud nendest teatava pikkusega lõigud. Kristalli kuulumine ühte või teise süsteemi tehakse kindlaks tema koordinaattelgede relatiivse asetusega ja teljelõikude pikkuste vahekordadega. Näiteid lihtsamate prismaliste ja püramiidsete vormide mitmesuguste süsteemide kohta on toodud joonisel 98.

1) Regulaarne (kuubiline) süsteem. Kõik kolm telge on omavahel täisnurkselt asetunud ja võrdse pikkusega. Kõige lihtsamaiks



Joon. 99. Kuubi ja oktaeedri kombinatsioon.



Joon. 100. Tetraeeder.



Joon. 101. Romboeeder.

regulaarse süsteemi vormideks on kuup ja oktaeeder (joon. 98, *A*). Sagedasti esineb nende kahe vormi mitmesuguseid kombinatsioone (joon. 99). Tähtsaks regulaarse süsteemi vormiks osutub tetraeeder (joon. 100). Tundmaõpitud kristallide üldarvust moodustab regulaarne süsteem 8%. Sellele vastavais vormides kristalluvad paljud metallid, teemant, NaCl, KCl, ZnS, $Pb(NO_3)_2$ jne.

2) Heksagonaalne süsteem eraldub teistest sellega, et tal on neli telge, milledest üks, peatelg, on perpendikulaarne ülejäänud kolmega, mis moodustavad omavahel võrdsed (60°) nurgad. Need kolm telge on ühepikkused, peatelg aga võib olla lühem või pikem. Peamistest kristallivormidest esinevad põhilistena heksagonaalsed — prisma ja püramiid (joon. 98, *B*). Tähtsaks vormiks tuleb pidada ka romboeedrit (joon. 101). Heksagonaalsesse süsteemi kuulub umbes 7% kõigist tuntud kristallidest. Selles süsteemis kristalluvad paljud keemilised elemendid ja veel $H_2O$, $SiO_2$, HgS, $NaNO_3$ jne.

3) Tetragonaalne süsteem. Kõik kolm telge on omavahel perpendikulaarsed. Kaks neist on ühepikkused, kolmas, peatelg, võib

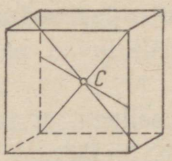
neist kahest lühem või pikem olla. Põhiliseks vormiks on tetragonaalne prisma ja tetragonaalse põhjaga oktaeeder (joon. 98, *C*). Tetragonaalse süsteemi järgi kristallub umbes 5% tuntud aineist, eriliselt Sn, $SnO_2$ ja mõned soolad.

4) Rombiline süsteem. Kõik kolm telge on omavahel perpendikulaarsed, kuid eri pikkusega. Põhilised vormid on näidatud joonisel 98, *D*. Selle süsteemi kohaselt kristalluvad $KNO_3$, $K_2SO_4$, $PbSO_4$ jne. ja paljud mineraalid, kokku umbes 28% kõigist tuntud kristallidest.

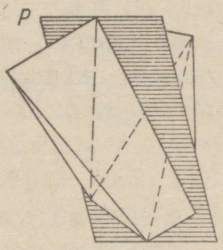
5) Monokliinne süsteem. Kaks telge on omavahel perpendikulaarsed, kolmas on nende tasapinna suhtes kallak, jäädes perpendikulaarseks ühega kahest esimesest (joon. 98, *E*). Monokliinse süsteemi päraselt kristalluvad $KClO_3$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, suhkur jne. Sellesse kristallisüsteemi kuulub suurim osa kõigist tuntud kristallidest — u. 42%.

6) Trikliinne süsteem. Kõik kolm telge asetsevad üksteise suhtes erineva nurga all ja on eri pikkusega (joon. 98, *F*). Sellest on näha, et trikliinsesse süsteemi kuuluvad kristallivormid võivad olla kõige mitmekesisemad. Selle süsteemi järgi kristalluvad $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ jne., kokku u. 10% kõigist tuntud kristallidest.

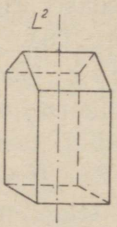
Ühele või teisele kristalli- (ja üldse iga eseme) vormile võib iseloomustav olla vähem või suurem sümmeetrilisus. See oleneb teatavate sümmeetriaelementide, nimelt keskpunkti, tasapinna ja telgede esinemisest või puudumisest.




Joon. 102. Sümmeetria-keskpunkt.




Joon. 103. Sümmeetria-tasapind.




Joon. 104. Sümmeetriatelg.

Sümmeetria-keskpunkti all mõistetakse punkti, mis poolitab kõik kristalli välispindu ühendavad sirgjooned, mis on tõmmatud läbi keskpunkti ükskõik missuguses suunas. Nagu näha joonisel 102, esineb sümmeetria-keskpunkt (*c*) näiteks kuubil.

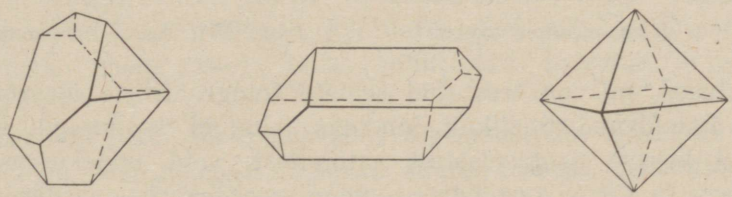
Sümmeetria-tasapinna olemasolu ($\pi$ ehk P) puhul suhtub üks kristalli osa vastaspoolsesse nagu ese oma peegelpildisse (joon.

103). Kui sellelt seisukohalt vaadelda kuupi, siis selgub, et temasse saab tõmmata 3 sümmeetria-tasapinda ($\pi$) läbi servade keskkoha ja 6 samasugust pinda (P) läbi tippude.

Kui kristallisse saab tõmmata s ü m m e e t r i a t e l j e ($\lambda$ ehk L), siis see tähendab, et teataval keeramisel ümber telje saadakse uue seisu täielik kokkusattumine endisega. Telje j ä r k määratakse kindlaks nurgaga, mis on tarvilik selliseks ümberasetamiseks, ja on väljendatud 360° osadena. Nii näiteks ühtib kristall joonisel 104 oma lähteasendiga, kui teda pöörata 180° võrra ümber näidatud telje. Seepärast osutub see telg teise järgu teljeks. On ilmne, et täieliku pöörde korral 360° võrra asendub endaga iga kujund ja järelikult ei iseloomusta esimese järgu telg üldse midagi. Peale teise järgu telje võivad kristallides esineda 3., 4. ja 6. järgu sümmeetriateljed.

Eriliselt omab kuup 3 neljanda järgu (mis läbivad tahkusid keskelt), 4 kolmanda järgu (läbi vastastippude) ja 6 teise järgu (läbi servade keskkohtade) sümmeetriatelge. Kokkuvõetult iseloomustatakse kuubi sümmeetriat k r i s t a l l o g r a a f i a s (teadus kristallidest) järgmiselt: $3\lambda^4 4\lambda^3 6L^2 c 3\pi 6P$. Nagu sellest näha, omab kuup väga suure arvu sümmeetriaelemente. I d e a a l s e l t sümmeetriliseks kujuks osutub kera.

3) Tavalistes tingimustes saadakse väga harva korrapäraselt moodustunud suuri kristalle. See asjaolu sõltub peamiselt nende kokkukasvamisest üksteisega ja raskustungi mõjust, mille tõttu alumine osa, mis asetseb vastu nõu põhja, ei arene normaalselt. Peale selle kalduvad kristallide välisvormid ülalkirjeldatud liht-



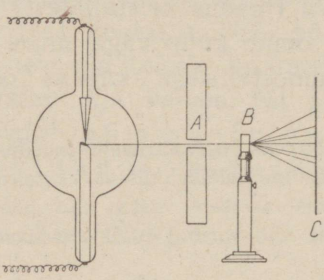
Joon. 105. Oktaedritüüpi kristallid.

saist vormidest tavaliselt ka iseenesest teataval määral kõrvale. Nii näiteks on mõlemad joonisel 105 näidatud vasakpoolsed kristallid oma ideaalkuju seisukohalt regulaarsed oktaedrid. Vaatamata üldiselt väga suurele väliskuju erinevusele on võimalik kõigi kolme kristalli ühist põhivormi kindlaks teha n u r k a d e mõõtmise teel, mis asetsevad vastavate tahkude vahel, sest et need nurgad jäävad ka tunduvate välispildi kõikumiste korral kindlasti muutumatuks ja teatavale kristallitüübile iseloomustavaks.

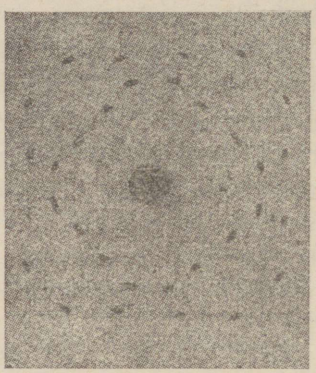
4) Ühe või teise kristallivormi valik on seletatav esijoones kristalluva aine enese loomusega. Et kristalli tahkude relatiivsele kasvukiirusele teatavat mõju avaldavad ka lahusti loomus ja lahuses mõnesuguste juurdesegude esinemine,

õnnestub mõnikord tavalist kristallivormi kunstlikult täiesti ümber muuta. Nii näiteks eraldub keedusool, mis kristallub tavaliselt kuupides, kusiainet (karbamiidi) sisaldavaist lahuseist oktaeedrites. Seevastu moodustab maarjajää kusiaine esinemisel kuubilisi kristalle, kuna talle tavaliselt iseloomulik on oktaeeder. Tegelikult esineb sääraseid kunstlikke kristallivormi muutmisi siiski üpris harva.

Kristallide s i s e m i s e ehituse uurimine sai võimalikuks alles pärast Laue töid, mis näitasid 1912. a., et röntgenikiired murduvad kristalli läbides, kusjuures kõrvalekaldumise suurus oleneb kristalli moodustavate osakeste asetusest. Laue püstitatud põhimõte on skemaatiliselt kujutatud joonisel 106. Pliiekraani *A* läbiv kitsas kimp röntgenikiiri tungib läbi kristalli *B* ja annab selle taha asetatud fotoplaadil *C* rea täppe, mis on korrapäraselt asetatud ümber keskmise laigu (mille on esile kutsunud kõrvalekaldumata kiired), nagu on näha joonisel 107.




Joon. 106. Laue seadme skeem.



Joon. 107. Laue diagramm ZnS-st.

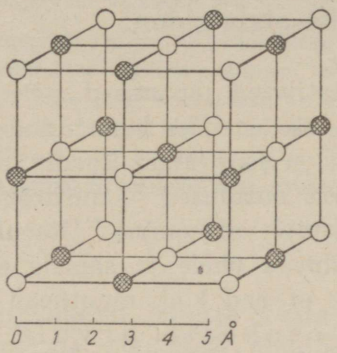
Arvutused, mis on teostatud selliste fotograafiliste ülesvõtete alusel, on võimaldanud täielikult kindlaks teha, et keedusoola kuubiline kristall ei koosne neutraalsetest aatomitest, vaid järjekorras asetsevatest $Na^+$- ja $Cl^-$-i o o n i d e s t, nagu see on skemaatiliselt näidatud joonisel 108. Keedusoola kristallvõres asetsevad iga naatrium-iooni ümber temast ühekaugusel kloor-ioonid ja vastupidi, iga kloor-iooni ümber kuus naatrium-iooni.

5) Kristalli ioonidevahelist külgetõmbejõudu iseloomustab nn. k r i s t a l l v õ r e - e n e r g i a, s. o. energia, mis võib eralduda vabadest gaasisarnastest ioonidest kristallide gramm-molekulaarse hulga kujunemisel. Kristallvõre-energiat võidakse mõningatel lihtsatel juhtudel arvutada elektrostaatika seaduste alusel. Nii saame NaCl (58,5 g) kohta:

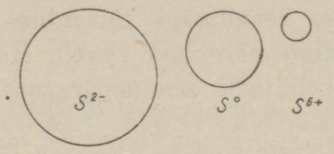
$$(Na^+) + (Cl^-) = [NaCl] + 183 \text{ kcal}$$

Siit on ilmne, et kristallide lagunemisel vabadeks gaasisarnasteks ioonideks peaks sama hulk energiat absorbeeritama.

Tulemused, milledeni on jõutud kristallide uurimisel röntgenikiirte abil, on keemiale suure väärtusega, eriti selle poolest, et nad annavad võimaluse selgitada üksikute aatomite ja ioonide m õ õ t m e i d (täpsemalt — t o i m e a l a). Nii näiteks on $Na^+$-iooni raadius võrdne 0,98




Joon. 108. NaCl kristalli sisestruktuur.




Joon. 109. Väävli aatomi ja ioonide suhtelised mõõtmed.

Å-ga, $Cl^-$-iooni oma 1,81 Å-ga. Samade elementide aatomite raadiused võrduvad vastavalt 1,84 ja 0,97 Å-ga. Kõrvutades ioonide ja aatomite raadiuste suurusi näeme, et palju mõjub mõõtmeile elektronide ühendamine aatomiga või nende äraandmine. Ühe ja sama elemendi kohta on see mõju näitlikult esitatud joonisel 109, kus on antud 50 miljonit korda suurendatud neutraalse väävliaatomi mõõtmed (laeng = 0) kui ka tema kahe iooni mõõtmed, kusjuures ühel juhul aatom ühines kahe elektroniga (laeng 2—), teisel juhul aga loovutas kuus elektroni (laeng 6+).

Edaspidi tuleb meil sagedasti tegemist teha aatomite ja ioonide mõõtmetega, sest nendest olenevad suurel määral elementide ja nende ühendite paljud keemilised omadused.

## VI. Elektrolüütiline dissotsiatsioon.

§ 1. **Arrheniuse hüpotees.** Kvantitatiivsed uurimised selle kohta, kuidas olenevad lahjendatud lahuste omadused nendes lahustunud ainete kontsentratsioonidest, nagu neid uurimisi on sooritanud Raoult ja van't Hoff 1886. a., on näidanud, et kõik need omadused — aururõhu alanemine, keemistäpi tõusmine, külmumistäpi alanemine (Raoult) ja osmootsed nähtused (van't Hoff) — alluvad ühele ja samale erakorraliselt lihtsale seaduspärasusele. Selgus, et nad kõik muutuvad *proportsionaalselt lahustunud osakeste arvule*, s. t. lahustunud aine molekulaarkontsentratsioonile. Nii näiteks, kui 1000 g vees lahustada 342 g suhkrut, s. t. üks gramm-molekul ($C_{12}H_{22}O_{11}$, $M = 342$), siis kujuneb lahuse külmumistäpiks 1,86° alla nulli. Täiesti *samasuguse* külmumistäpi alanemise kutsub esile lahus, mille koostisse kuulub 1000 g vett ja 46 g piiritust, s. o. üks gramm-molekul ($C_2H_5OH$, $m = 46$), jne.

See andis võimaluse välja töötada meetodid paljude niisuguste ainete molekulkaalude ehk molaarkaalude määramiseks, mis lagunevad soojenemisel, s. t. millede jaoks ei saa rakendada auru tiheduse mõõtmist. Kuigi säärasteks määramisteks võib tarvitada iga lahjendatud lahuste ülalloetletud omadust, kasutatakse praktikas kõige sagedamini ometi just külmumistäpi alanemist. Sellekohase arutluse käik selgub järgmisest näitest.

***Näide.*** Uurimised tuntud molekulkaaludega ainete vesilahuste külmumistäpi alanemise kohta näitavad, et ühe gramm-molekuli lahustamisel 1000 g vees alaneb külmumistäpp 1,86° võrra. Järelikult peab Raoult'i — van't Hoff'i seaduse järgi $^1/_2$ gramm-molekuli lahustamisel samas veehulgas külmumistäpp alanema 0,93° võrra, 0,1 gramm-molekuli lahustamisel — 0,186° võrra jne. Katsume nüüd määrata glükoosi (viinamarjasuhkru) molekulkaalu. Selle ühendi keemiline analüüs annab kõige lihtsama valemi $CH_2O$ (aatomkaalude summa = 30). On ilmne, et glükoosi tõeline valem on $(CH_2O)_x$, kus $x$ võib olla võrdne kas 1, 2 või 3-ga jne. Et küsimust lahendada $x$-i suuruse kohta, lahustame 30 g glükoosi 1000 g vees ja määrame saadud lahuse külmumis-

täpi. Katse näitab, et temperatuur alaneb 0,31° võrra. See vastab $^1/_6$-le 1,86°-st. 30 g vastab niisiis $^1/_6$ gramm-molekuli kaalule, s. t. $x = 6$, ja glükoosi tõeline valem on $C_6H_{12}O_6$.

*Katse 1.* Suhkru molekulkaalu määramine. Katseks kasutatakse joonisel 23 näidatud seadet. Soovitav on kasutada termomeetrit jaotistega 0,1°.

Kõigepealt on tarvilik kindlaks määrata, missugusele termomeetri jaotisele vastab puhta vee külmumistäpp; seda tehakse nii, nagu on kirjeldatud II ptk-s katses 20. Selle järel korratakse katset suhkrulahusega. Kui selle kaalutis ($A$ g) oli lahustatud $B$ g (ml) vees, siis vastab see $A \cdot 1000 : B = C$ g suhkrule 1000 g vee kohta. Oletame, et uuritava lahuse ja vee külmumistäpi vahe on võrdne $t$-ga. Siis on otsitav suhkru molekulkaal arvutatav võrrandist:

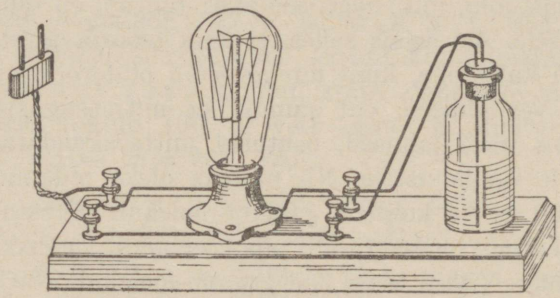
$$\begin{matrix} t - C \\ 1{,}86 - m \end{matrix} \text{ kust } m = \frac{1{,}86 \cdot C}{t}$$

Lahjendatud lahuste kohta eespool esitatud teooria, mis koondab mitmesuguste omaduste muutumise üheks lihtsaks seaduspärasuseks, sisaldas eneses ometi olulise vastuolu, mis, nagu see alati juhtub, oli tõukeks tema edasisele arendamisele. Asi seisis selles, et kõik teooria järeldused, mis hiilgavalt kinnitati katsetega, kuni uurimise all olid rõhuvas enamikus orgaaniliste ainete vesilahused, ent samuti ka mitmesuguste teiste lahustite (eetri, bensooli jne.) lahused, osutusid mitterakendatavaiks hapete, aluste ja soolade vesilahustele. Nii näiteks oleks pidanud lahuse jaoks, mis sisaldab 1000 g vee kohta 1 gramm-molekuli lahustunud ainet, külmumistäpi alanemine olema 1,86°, mis tõepoolest leidiski aset suhkru, piirituse jne. lahuste puhul. Aga ühe gramm-molekuli NaCl (58,5 g) puhul alanes külmumistäpp hoopis 3,36° võrra, s. t. palju rohkem, kui see vastas teooria nõudeile. Sedasama pandi tähele teistegi soolade vesilahuste, samuti ka hapete ja aluste puhul — külmumistäpi alanemine (samuti lahuste teistegi omaduste muutumine) osutus alati suuremaks, kui see vastas teooriale.

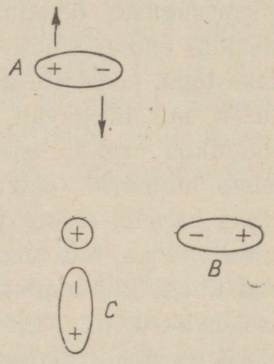
Tekkinud olukorrast väljapääsu oli võimalik otsida kahes suunas: kas vastandina kõigile teistele juhtudele osutus teooria ise hapete, aluste ja soolade suhtes valeks (nõudes lahjendatud lahuste omaduste muutumist mitteolenevalt lahustunud osade iseloomust, vaid ainult vastavalt nende arvule) või ta jäi õigeks ka selle juhu jaoks, näilikud kõrvalekaldumised aga olid tingitud lahustunud osade mitteõigest arvestamisest. Et alati saadi suuremad tulemid, kui seda ennustas teooria, siis võis mõtelda, et näiteks 100 molekuli NaCl lahustumisel võis lahuses kujuneda rohkem kui 100 osakest, s. t. et osa keedusoola molekule laguneb mingisugusteks väiksemateks osakesteks.

Küsimuse lahenduse andis Arrhenius 1887. a. tulemuste alusel, mis saadi lahuste elektrijuhtivuse uurimisel. Oli teada, et lahused sellistes lahustites nagu eeter, bensool jne. peaaegu ei juhi elektrivoolu, vesilahustes aga juhivad voolu hästi ainult happed, alused ja soolad, s. t. just need ained, millede lahuste omaduste muutumiste suhtes oli tähele pandud ebanormaalsusi.

***Katse 2.*** L a h u s t e  e l e k t r i j u h t i v u s. Katse jaoks kasutatakse lihtsat seadet, nagu see on kujutatud joonisel 110. Katsetatavasse lahusesse paigutatud elektroodid (jämedad vasktraadid) on pistetud läbi korgi, mistõttu nendevaheline kaugus säilib muutumatuna. Kõikide katsete sooritamisel on soovitatav valada lahust purki ühe ja sama kõrguseni. Lahuse hea elektrijuhtivuse tõestajaks osutub lambikese hele valgus. Iga katse järel on tarvilik elektroodid ja purk loputada destilleeritud veega. Järgemööda võetakse elektrijuhtivuse katsete sooritamiseks järgmised vedelikud: a) destilleeritud vesi, b) suhkru lahus vees, c) piirituse lahus vees, d) HCl vesilahus, e) NaOH vesilahus, f) NaCl vesilahus.



Joon. 110. Seade lahuste elektrijuhtivuse võrdlemiseks.




Joon. 111. Dipoolse molekuli orienteerumine iooni ümbruses.

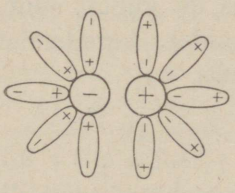
Lahustest voolu läbimise protsessi ennast vaadeldakse üksikasjaliselt §-s 4. Käesoleval momendil on tähtis vaid see, et Arrhenius sidus omavahel hapete, aluste ja soolade vesilahuste kõrvalekaldumise Raoult'i ja van't Hoff'i seadusest nende lahuste elektrijuhtivusega ja seadis üles hüpoteesi, mille abil oli võimalik mitte ainult kvalitatiivselt seletada mõlemaid nähtusi, vaid ka kvantitatiivselt arvutada ühte nendest tulemuste alusel, mis saadakse teise uurimisel.

Arrheniuse hüpoteesi olemus seisis selles, et hapete, aluste ja soolade molekulid lagunevad vesilahustes osaliselt iseseisvateks ioonideks. Näiteks NaCl puhul leiab aset lagunemine $Na^+$-iooniks ja $Cl^-$-iooniks (l a h u s e s märgitakse positiivsed laengud ioonidel harilikult punktidega,

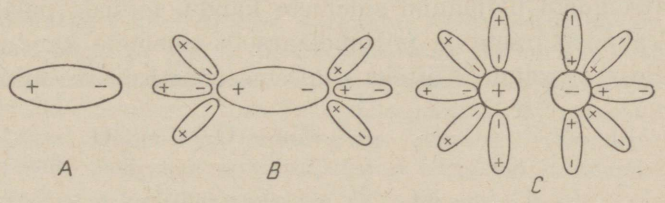
negatiivsed märgiga [1]): $NaCl = Na^{\cdot} + Cl'$. Mida rohkem selliseid ioone, seda suurem on lahuse elektrijuhtivus. Aga sedamööda, kuidas molekule laguneb ioonideks, kasvab ka üldine lahustunud osakeste arv, sest et igaühest tekib kaks (või rohkem). Vastavalt sellele osutub Raoult'i ja van't Hoff'i seadus õigeks ka hapete, aluste ja soolade vesilahuste jaoks, kui ainult loobuda puhtmehhaanilisest, kõikidel juhtudel ühtlasest molekulide arvestamisest ja lugeda ka ioonid iseseisvateks osakesteks.

1) Vaatamata sellele, et Arrheniuse hüpotees oli püstitatud väga rikkaliku eksperimentaalse materjali alusel ja tõi suure selguse lahjendatud lahuste teooriasse, ei pidanud paljud tolle ajastu silmapaistvad keemikud, eriti Mendelejev, teda esialgu õigeks. Arrheniuse hüpoteesi üldtunnustuse saavutamine on peaasjaliselt Ostwaldi ja tema õpilaste tööde teene.

Molekuli üksikuteks ioonideks lagunemise protsessi ennast võib kujutada järgmiselt. Lahuses asetseva molekuli, näiteks NaCl iga iooni ümber orienteeruvad polaarsed veemolekulid, nagu see on $Na^+$ puhul skemaatiliselt näidatud joonisel 111. Asendis *A* tõmmatakse molekulaarse dipooli negatiivne ots iooni juurde, positiivne aga tõugatakse eemale. Lõpptulemusena pöördub molekul ja läheb üle *B* tüüpi asendisse. Dipooli positiivsete ja negatiivsete laengute suurused on võrdsed, nende kaugus ioonist on aga erinev. Seepärast mõjub külgetõmme ioonile tugevamalt kui eemaletõuge ja pöördunud molekul tõmmatakse iooni juurde (*C*). Arusaadav, et analoogilised nähtused toimuvad ka negatiivse iooni ligidal. Lõpptulemusena koguneb mõlemate ümber rida nende poolt ligitõmmatud veemolekule, nagu see on skemaatiliselt kujutatud joonisel 112.



Joon. 112. Dipoolid molekuli ümber.




Joon. 113. Polaarse struktuuri üleminek ooniliseks.

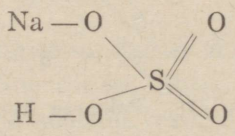
Aga „kõik protsessid looduses on kahepoolsed, põhinedes vähemalt kahe tegeva osa vahekorral, põhinedes aktsioonil ja vastuaktsioonil" (Engels); sama jõuga, millega ioonid dipoole külge tõmbavad, tõmbavad dipoolid ioone külge. Seetõttu nõrgeneb molekuli moodustavate (näiteks NaCl) ioonide vaheline tõmbejõud ja nõrgeneb niipalju, et molekulide liikumise energia lahuses osutub küllaldaseks selleks, et neid üksteisest eraldada.

Lahustite puhul, mis on vähem polaarsed kui vesi, toimub dipooli orienteerumine ioonide ümber märksa vähemal määral. Vastavalt väheneb ka tema poolt esilekutsutud ioonidevahelise tõmbejõu nõrgenemine, mille tulemusena võib molekulide liikumise energia lahuses osutuda mitteküllaldaseks nende eraldamiseks üksteisest. Seepärast ei märgata lagunemist iseseisvateks ioonideks sellistes vähepolaarsetes lahustites nagu eeter, bensool jne. ja ta leiab aset ainult võrdlemisi vähesel määral vahepealse polaarsusega lahustites, näiteks etüülalkoholis.

2) Ioonidevahelise tõmbejõu kvantitatiivne nõrgenemine oleneb lahusti dielektrilisest konstandist ($\varepsilon$) (V, § 2, 5), mis esineb Coulomb'i seaduse täielikus avaldises: $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}$. Silmas pidades, et vee dielektriline konstant = 81, on kerge näha, et vesilahuses on ioonidevaheline tõmbejõud 81 korda väiksem kui kristallis (kus keskkonnaks on tühjus, $\varepsilon = 1$). Piirituse, eetri ja bensooli dielektrilised konstandid võrduvad vastavalt 27, 4 ja 2-ga.

Lagunemist iseseisvateks ioonideks võib tähele panna mitte ainult ioonilistes molekulides, vaid ka paljudes sellistes, mis esinevad vabas olekus polaarsetena. Näiteks võib olla HCl. Säärastel juhtudel osutub lagunemist ettevalmistavaks staadiumiks polaarse struktuuri üleminek iooniliseks, mis toimub veemolekuli kaastegevusel ja on skemaatiliselt kujutatud joonisel 113. Lahustunud polaarse molekuli *A* otstele ligitõmmatud veeosakesed tingivad dipooli *B* pooluste lahkumineku, mis võib lõppeda sellega, et molekul omandab ioonilise struktuuri *C*.

Komplitseeritumate molekulide puhul toimub ioonideks lagunemine esmajärjekorras iooniliste sidemete kaudu, pärast seda — viimaste seast niisuguste ülejäänud sidemete kaudu, millede polaarsus on küllalt suur. Vähepolaarsete ja mittepolaarsete sidemete kaudu ioonideks lagunemist üldse ei toimu. Näiteks vaatleme naatrium-vesiniksulfaati.




Selles molekulis on side Na — O iooniline, sidemel H — O on tugevasti esinev polaarne iseloom, väävli sidemed hapnikuga on aga vähepolaarsed. Esmajärjekorras lõhmuvad (eralduvad) $Na^+$-ioonid, siis $H^+$-ioonid, väävli ja hapniku sideme kaudu üldse ei moodustu vabu ioone.

§ 2. **Dissotsiatsioon lahustes.** Ained, mis vesilahuses juhivad elektrivoolu, nimelt soolad, happed ja alused, kannavad üldist nimetust e l e k t r o l ü ü d i d, elektrivoolu mittejuhtivad — m i t t e - e l e k t r o l ü ü -

did. Seoses sellega sai Arrheniuse teooria elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria nimetuse.

Ioonidel, mis tekivad mitmesuguste elektrolüütide dissotsiatsioonil, peab muidugi olema erinev iseloom. Soolade molekulides (ehitatud ioonilise või ilmeka polaartüübi järgi) kulgeb dissotsiatsioon alati positiivsete metall-ioonide ja negatiivsete happejääk-ioonide tekkimise suunas. Seepärast võib soolasid määrata kui ühendeid, mis annavad vesilahuses metall- ja happejääk-ioone.

*Näiteid:*

$KNO_3 = K^{\cdot} + NO_3'$

$MgCl_2 = Mg^{\cdot\cdot} + 2Cl'$

$Na_2SO_4 = 2Na^{\cdot} + SO_4''$

$MgSO_4 = Mg^{\cdot\cdot} + SO_4''$

Hapete molekulides kõige polaarsem on vesiniku side. Nende dissotsiatsioon toimub seepärast vesinik- (positiivsete) ja happejääk-ioonide (negatiivsete) tekkimisega. Need jäägid võivad olla mitmesugused, aga üldiseks kõikide hapete tunnuseks on vesilahuses vesinik-ioonide tekkimine. Järelikult nimetatakse hapeteks ühendeid, mis annavad lahustes vesinik-ioone.

*Näiteid:*

$HCl = H^{\cdot} + Cl'$

$HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3'$

$H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$

1) Vesinik-ioon (s. o. paljas prooton) ühineb lahuses kohe ühe veemolekuliga, andes komplitseeritud hüdroonium- — $H_3O^+$-iooni. Viimane võib, nagu kõik harilikud ioonid, muidugi ka edasi hüdratiseeruda. Seepärast märgitakse tema laengut lahuses harilikult mitte plussiga, vaid punktiga ($H_3O^{\cdot}$). Hüdroonium-iooni tekkimine etendab suurt osa hapete dissotsiatsiooniprotsessis, osutudes peapõhjuseks happemolekuli polaarse struktuuri üleminekul iooniliseks. Järelikult võiks näiteks HCl molekuli ioonideks lagunemise protsessi väljendada täpsustamise otstarbel võrrandiga: $H_2O + HCl = H_3O^{\cdot} + Cl'$. Selleks pole ometi tarvidust, sest et harilikugi kirjutamisviisi puhul mõistetakse vesinik-iooni kui hüdratiseeritut ($H^{\cdot}$, aga mitte $H^+$).

Lõpuks on aluste molekulides kahest hapniku sidemest — metalliga ja vesinikuga — märksa polaarsem esimene. Seepärast tekivad dissotsiatsiooni puhul positiivselt laetud metall-ioonid ja negatiivselt laetud hüdroksüül-ioonid ($OH'$). Nõnda võib aluseid määrata kui ühendeid, mis annavad vesilahuseis hüdroksüül-ioone.

*Näiteid:*

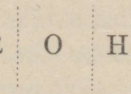
$NaOH = Na^{\cdot} + OH'$

$KOH = K^{\cdot} + OH'$

$Ba(OH)_2 = Ba^{\cdot\cdot} + 2OH'$

Keemilise sideme polaarsus mingisuguste antud elementide vahel pole muidugi mingi viimaste absoluutne, muutumatu omadus, vaid oleneb suuremal või vähemal määral ka teiste elementide iseloomust, mis on seoses igaühega antuist. Nii muutub oluliselt näiteks vesiniku ja hapniku vahelise sideme polaarsus ühendite tüübis ROH sõltuvalt aatomi või radikaali R keemilisest loomusest. Kui viimast iseloomustavad tugevasti avalduvad metallilised omadused, siis on side tema ja O vahel teravalt polaarne (kaasa arvatud üleminekuni ioonilisse tüüpi), side O — H on aga sel juhul vähepolaarne. Vastupidi, kui aatom või radikaal R omab teravalt avalduvaid metalloidi omadusi, osutub side tema ja hapniku vahel mittepolaarseks või vähepolaarseks, side O — H muutub aga teravalt polaarseks (jällegi kaasa arvatud üleminekuni ioonilisse tüüpi). Ligilähedalt öeldes, kummagi sideme iseloom määratakse sama suhtelise kergusega, millega hapnik elektrone R ja H juurest ära tõmbab.

Esitatust järgneb, et ühenditüübi ROH dissotsiatsioon võib, üldiselt öeldes, toimuda kahes suunas:



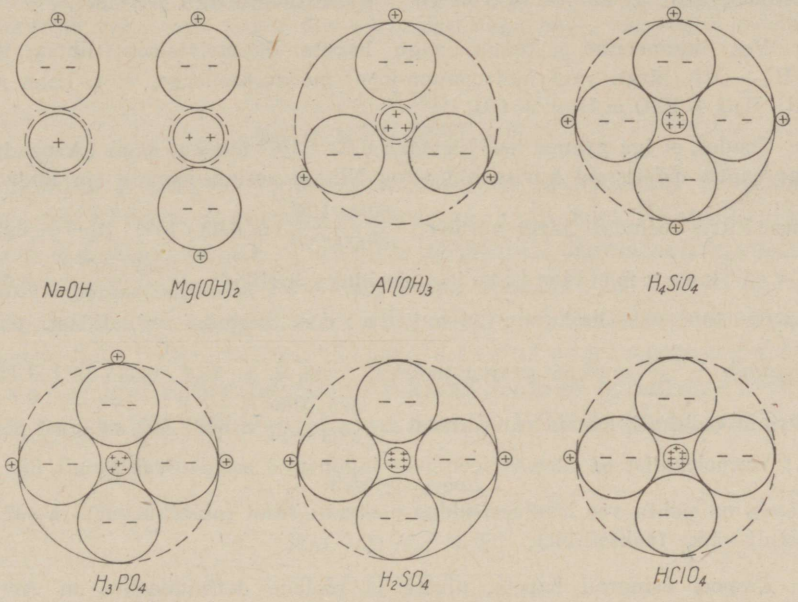

Esimesel juhul saame aluse, teisel happe. Ühe või teise dissotsiatsioonisuuna domineerimine oleneb sidemete R — O ja O — H suhtelisest polaarsusest. Nii on näiteks Na märksa metallilisem vesinikust ja seepärast toimub NaOH dissotsiatsioon tegelikult ainult I tüübi järgi. Seevastu on radikaal $NO_2$ lämmastikhappes ($HONO_2$) märksa metalloidsem vesinikust ja tegelikult kulgeb tema dissotsiatsioon eranditult II tüübi järgi.

Mis saadakse aga sel juhul, kui R erineb oma keemilise iseloomu poolest vähem teravalt vesinikust? Arusaadav, et sel juhul saavad mõlemad sidemed oma tüübilt teineteisele lähedaseks. Siin tuleb mitte ainult teoreetiliselt, vaid ka praktiliselt arvestada dissotsiatsioonivõimalust mõlemas suunas. Selliseid ühendeid, mis ühtedel ja samadel tingimustel annavad nii vesinik-ioone kui ka hüdroksüül-ioone, nimetatakse amfoteerseteks. Ühe või teise dissotsiatsioonisuuna domineerimine amfoteerseis ühendeis oleneb mõlemate vaadeldud sidemete suhtelisest polaarsusest.

Lähtudes Kosseli lihtsustatud kujutlusest igajuhuliste ioonilise sidemete tekkimise kohta, võib väga näitlikult jälgida ROH tüüpi ühendite dissotsiatsiooni iseloomu olenevust R-i laengust ja raadiusest. Joonisel 114 toodud skeemid kuuluvad 3. perioodi elementide vastavatele derivaatidele naatriumist kloorini. Punkteeritud joonega on näidatud tegelikult märga-

tavad dissotsiatsioonisuunad. Vesinik-ioonid on, võrreldes teistega, väga tugevasti suurendatud.

Tõmbetungid kahe vastupidiselt laetud osakese vahel mõjuvad seda tugevamalt, mida suurem on nende igaühe laeng ja mida väiksem on igaühe raadius. Oma üpris väikeste mõõtmete tõttu on vesinik-ioon NaOH-s ja $Mg(OH)_2$-s tugevamalt seotud hapnikuga kui metall-ioon,




Joon. 114. Dissotsiatsiooni iseloom olenevalt laengust ja raadiusest R.

hoolimata isegi suuremast laengust magneesiumi puhul. Selle tagajärjel dissotsieeruvad mõlemad ained kui alused. R-i laengu edasise suurenemise ja tema raadiuse vähenemise tulemusena üleminekul alumiiniumile muutuvad mõlemad sidemed iseloomult lähedaseks ja $Al(OH)_3$ osutub tüübiliseks amfoteerseks elektrolüüdiks. Neljas viimases ühendis muutub vesiniku side hapnikuga R-i laengu veel tugevama suurenemise ja tema raadiuse vähenemise tõttu lõpuks märgatavalt nõrgemaks ja kõik nad dissotsieeruvad happetüübi järgi.

Nagu kõigest ülalesitatust järgneb, on amfoteersus *teoreetiliselt* ROH tüüpi elektrolüütide *üldine* omadus. Siiski on ühendi suhtelise iseloomuga määratud dissotsiatsiooni *tõenäosus* ühes või teises suunas paljudel juhtudel niivõrd erinev, et *tegelikult* võime arvestada ainult *ühte* nendest.

Seoses sellega on arusaadav, et tegelikult väga otstarbekas ROH tüüpi ühendite jaotus kaheks iseloomult vastupidiseks dissotsiatsiooniklassiks — alused ja happed — ei ole kaugeltki absoluutne.

Kõige lihtsamaks amfoteerseks ühendiks osutub vesi ise, andes dissotsiatsiooni puhul ioonid $H^{\cdot}$ ja $OH'$. Ometi on see dissotsiatsioon niivõrd väike, et nii vesinik- kui ka hüdroksüül-iooni kontsentratsioon puhtas vees on võrdne ainult $1/10\,000\,000 = 10^{-7}$ gramm-iooniga liitris.

2) Vee lagunemine ei toimu, nagu hapete dissotsiatsioon, lihtsa võrrandi $H_2O = H^{\cdot} + OH'$ järgi, vaid hüdroonium-iooni moodustamisega, s. t. kahe molekuli osavõtul: $H_2O + H_2O = H_3O^{\cdot} + OH'$.

3) Teades, et iga gramm-ioon sisaldab $6{,}03 \cdot 10^{23}$ üksikut iooni (Avogadro arv), on kerge saada mõningaid huvitavaid arve. Nii on vesinik-ioonide (ja hüdroksüüli) arv ühes liitris eelmise järgi võrdne $\frac{6{,}03 \cdot 10^{23}}{10\,000000} = 6{,}03 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6{,}03 \cdot 10^{16}$. Ühes vee kuupmillimeetris sisaldub järelikult $\frac{6{,}03 \cdot 10^{16}}{100.000.100.} = 6{,}03 \cdot 10^{16}$. $10^{-6} = 6{,}03 \cdot 10^{10}$ ehk ligikaudu 60 miljardit vesinik-iooni. Edasi, teades, et liiter sisaldab $\frac{1000}{18} = 55{,}56$ gramm-molekuli vett, s. t. $55{,}6 \cdot 6{,}03 \cdot 10^{23} = 335 \cdot 10^{23}$ tema üksikut molekuli, leiame vahekorrast $= \frac{335 \cdot 10^{23}}{6{,}03 \cdot 10^{16}} = 556 \cdot 10^{6}$, et igast 556 miljonist veemolekulist on olemas ioonideks lagunenud seisukorras ainult üks.

Nõnda on puhta vee ioonidesisaldus määratu suur (absoluutselt) ja samal ajal tähtsusetult väike (suhteliselt).

4) Eespool esinevad hapete, aluste ja soolade definitsioonid on Arrheniuse teooria vaatepunktist rakendatavad, rangelt võttes, ainult vesilahuseile.

Selleks, et leida võimalust arvesse võtta siia kuuluvate ainete keemilist iseloomu ka veeta keskkondades, töötas Brönsted (1928. a.) välja elektrolüütide teooria, mis on rajatud järgmistele definitsioonidele:

happed — ained, mis lõhmavad prootoneid;
alused — ained, mis ühendavad prootoneid.

Sellest enam üldisest vaatepunktist võiksid soolad olla defineeritavad kui prootonitega mittereageerivad elektrolüüdid.

Kui hapete jaoks Brönstedi käsitlus täielikult ühtib harilikuga ja seda ainult laiendab ka mittevesilahuste kohta, siis aluste puhul leiab aset juba oluliselt teine suhtumine. Nii on NaOH Brönstedi järgi alus mitte sellepärast, et ta on võimeline lõhmama hüdroksüül-iooni, vaid sellepärast, et see hüdroksüül-ioon on võimeline ühendama prootoneid (tekitades $H_2O$ molekule). Järelikult osutub aluseks mitte NaOH tervikuna, vaid ioon $OH^{-}$.

Et vee enese jaoks leiab aset tasakaal $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$, peab sel puhul, kui muutub nende emma-kumma iooni kontsentratsioon, tingimata kaasas käima teise

kontsentratsiooni muutumine. Seepärast viivad mõlemad käsitused — nii Arrheniuse kui ka Brönstedi oma — vesilahustes tegelikult samadele tulemustele.

5) Happe ja aluse vahekord antakse — Brönstedi järgi — skeemiga:

$$\text{alus} + \text{prooton} = \text{hape}$$

Süsteemis, mis koosneb kahest prootonitega reageerida võivast ainest, funktsioneerib alusena alati see, mis tugevamalt seob prootoneid, s. t. on suurema prootonilise sugulusega. Näiteks reas $NH_3 - H_2O - HF$ väheneb prootoniline sugulus. Seepärast funktsioneerib vesi segus vedela ammoniaagiga nagu hape, aga segus vedela HF-ga nagu alus:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$
$$H_2O + HF = H_3O^+ + F^-$$

Kogemus näitab, et ioonidesisaldus vees aja jooksul ei muutu. Siit järgneb, et kõrvuti lagunemisprotsessiga leiab aset ka vastupidine — ioonidest dissotsieerumata molekulide tekkimine. Samataoline vastupidine reaktsioon peab toimuma ka elektrolüüdi lahuses: kui ioonid korrapäratult liikudes vastamisi põrkavad, siis võib neist uuesti moodustuda molekul. Seega on elektrolüütiline dissotsiatsioon pöörduv protsess: igal antud momendil tekivad ioonide põrkamise arvel molekulid ja molekulide lagunemise arvel ioonid. Võttes näiteks NaCl, saame:

$$\xrightarrow{\text{dissotsiatsioon}}$$
$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$
$$\xleftarrow[\text{molarisatsioon}]{}$$

Kui esialgu lähtuda molekulidest, siis vastavalt nende lagunemise hulgale väheneb dissotsiatsiooni suurus, molariseerumise kiirus aga suureneb. Arusaadav, et lõpptulemuseks kujuneb tasakaal: ajaühiku vältel tekib niisama palju molekule, kuipalju neid laguneb.

Elektrolüüdi seisukorda tema tasakaalu puhul võib käsitada kui tema dissotsiatsiooniastet, s. t. ioonideks lagunenud molekulide arvu suhet lahustunud molekulide üldarvuga. Sageli korrutatakse seda arvu 100-ga ja väljendatakse sel viisil dissotsieerunud osa protsentides molekulide üldarvust.

Dissotsiatsiooniastmete arvulised väärtused määratakse harilikult lahuste elektrijuhtivuse mõõtmise abil, neid võib aga leida ka elektrolüütide kõrvalekaldumisest lahuse molekulaarsest olekust Raoult'i ja van't Hoff'i seaduse järgi.

*Näide.* Kasutades külmumistäpi alanemist leiame NaCl dissotsiatsiooniastme lahuses, mis sisaldab 1000 g vee kohta ühe gramm-molekuli seda soola (58,5 g). Nagu juba §-s 1 näidatud, oleks selle lahuse jaoks pidanud temperatuur normaalselt alanema 1,86° võrra, kuna aga tõepoolest saadakse 3,36°. Et dissotsiatsiooniastme määramisel pole tähtis teada absoluutset dissotsieerunud ja lahustunud molekulide arvu, vaid ainult suhet nende vahel, muutub arutlus märksa lihtsamaks. Oletame, et oleme lahustanud 100 NaCl molekuli ja need oleksid pidanud dissotsiatsiooni puudumisel andma alanemise 1,86° võrra. Tegelikult osutus see arv suuremaks vahekorras 3,36 : 1,86 = 1,80. Järelikult vastab katsega leitud alanemine sellisele, mis peab andma mitte 100, vaid 180 lahustunud osakest, s. t. võetud 100-st molekulist lagunes ioonideks selline osa, et summas tekkis 180 osakest. Kergesti on näha, et see saadakse sel juhul, kui igast 100 lahustunud molekulist 80 leiduvad ioonideks lagunenud seisukorras, sest siis saame: 20 dissotsieerumata molekuli + 80 $Na^{+}$-iooni + 80 $Cl^{-}$-iooni, s. t. summas 180 osa. Seega on NaCl dissotsiatsiooniaste antud lahuses 0,80, s. t. dissotsieerunud on 80% kõigist lahustunud molekulidest.

***Katse 3.*** NaCl dissotsiatsiooniastme määramine. Katse teostatakse ühe või teise teatava molaarsusega NaCl-lahusega (1/2 *m*, 1/1 *m*, 2/1 *m*) täiesti analoogiliselt katsele 4. Dissotsiatsiooniastme arvutus teostatakse samuti, kui see on antud eeltoodud näites.

Lahuse kontsentratsiooni muutumine mõjub erinevalt dissotsiatsiooni- ja molarisatsiooniprotsessile. Et esimesele neist mõjuvad ainult otseselt elektrolüüdi molekuli ümbritsevad veeoskesed (mida leidub küllaldasel hulgal isegi kontsentreeritud lahuseis), ei avalda lahjendamine olulist mõju dissotsiatsiooni kiirusele. Vastupidi, molariseerumiskiirus väheneb seejuures märgatavalt, sest ta oleneb erinimeliste ioonide vaheliste põrgete arvust, mis ise väheneb lahuse lahjendamisel. Lõpptulemusena nihkub tasakaal ja lahuse lahjendamisel suureneb elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste. Järelikult, rääkides elektrolüütide dissotsiatsiooniastmest, on tarvilik ühtlasi näidata, missuguse kontsentratsiooniga lahustest on jutt.

Elektrolüütide lahustega töötades on harilikult kõige kohasem kasutada nn. normaalseid kontsentratsioone. Normaalseks (1/1 *n*) nimetatakse lahust, mis sisaldab ühes liitris 1 gramm-ekvivalendi lahustunud ainet. Gramm-ekvivalentkaal leitakse, jagades elektrolüüdi molekulkaalu tema molekuli moodustavate ioonide valentssidemete arvuga. Näiteks $HNO_3$, $Ba(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$

vastavad ekvivalentkaalud võrduvad $m$, $m/2$ ja $m/6$-ga. Elektrolüütide kontsentratsiooni kõnealuse väljendusviisi põhiparemus teiste seas seisneb selles, et lahuste ühesuguse normaalsuse puhul reageerib näiteks i g a leelis i g a happega v õ r d s e t e s ruumalades. Normaallahuste märkimise suhtes on täielikult kehtiv kõik, mis on eespool avaldatud (V, § 2) molaarsete kohta.

***Harjutusi:*** 1) Mitu grammi $H_2SO_4$ sisaldab liiter tema kümnendiknormaalset lahust?

2) Mitu ml 1/2 $n$ KOH-lahust on tarvis kulutada reaktsioonile 10 ml 2/1 $n$ HCl-lahusega?

3) Mitu ml 1/2 $n$ lahust on võimalik valmistada 5 g NaOH-st?

6) Normaal- (ja molaar-) lahuste kontsentratsioonide avaldamisel kasutatakse sagedasti nn. p a r a n d u s i. Oletame, et näiteks üks liiter lahust sisaldab 23 g NaOH; on tarvis leida tema normaalkontsentratsioon. Et NaOH normaalkaal on 40 g, siis on ilmne, et vaadeldav lahus on oma kontsentratsiooni poolest lähedane 1/2 $n$-le ja on viimasest tugevam vahekorras $23 : 20 = 1{,}15$. Seega on vaadeldava lahuse kontsentratsioon $1/2\ n \cdot 1{,}15$, kus 1.15 ongi lahuse parandus. Muidugi võib see ka 1-st väiksem olla.

***Harjutusi:*** 1) Milline on normaalkontsentratsioon lahusel, mis sisaldab liitris 4,5 g $H_2SO_4$?

2) Milline on normaalkontsentratsioon lahusel, mis sisaldab 200 ml-s 10 g $CaCl_2$?

3) Mitu grammi NaOH sisaldab liiter $1/10\ n \cdot 1{,}25$ lahust?

Lahuste ühesuguse normaalkontsentratsiooni korral dissotsieeruvad erisugused elektrolüüdid, üldiselt öeldes, erinevas astmes. Kõige lihtsamad on soolade suhted, kus metalli side happejäägiga omab harilikult ioonilise iseloomu. Ometi võivad ka siin dissotsiatsiooni tingimused üksikutel juhtudel erinevad olla. Nii koosneb näiteks NaCl molekul ühevalentsetest ioonidest, $MgSO_4$ molekul aga kahevalentsetest. Arusaadav, et teisel juhul peab ioonidevaheline tõmbetung suurem olema. Siit järgneb, et teiste tingimuste võrdsed olles on $\overset{+}{M}\overset{-}{X}$-tüübi järgi konstrueeritud soola dissotsiatsiooniaste väiksem kui $\overset{+}{M}\overset{-}{X}$-tüübile vastaval, kuna $\overset{++}{M}\overset{--}{X_2}$- ja $\overset{++}{M_2}\overset{---}{X}$-tüüpi soolad (näiteks $MgCl_2$ ja $Na_2SO_4$) omavad mingi vahepealse asendi.

Dissotsiatsiooniastmed ($\alpha$) 1/10 *n* lahustes.

| Elektrolüüdid | $\alpha$ | % | Elektrolüüdid | $\alpha$ | % |
|---|---|---|---|---|---|
| Soolad | | | Happed: | | |
| Tüüp $M^{+}X^{-}$ . . . . | 0,80—0,90 | 80—90 | $CH_3COOH$ . . . . | 0,014 | 1,4 |
| „ $MX_2^{++-}$ . . . . | 0,70—0,80 | 70—80 | $H_2CO_3$ . . . . . | 0,0017 | 0,17 |
| „ $M_2X^{+--}$ . . . . | | | HCN . . . . . | 0,0001 | 0,01 |
| „ $MX^{++--}$ . . . . | 0,35—0,45 | 35—45 | $H_2O$ . . . . . | $2 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Happed: | | | Aluseid: | | |
| $HNO_3$, HCl jne. . | 0,90—0,95 | 90—95 | KOH, NaOH jne. . | 0,90—0,95 | 90—95 |
| $H_2SO_4$ . . . . . | 0,60 | 60 | $Ba(OH)_2$ . . . . | 0,77 | 77 |
| | | | $NH_4OH$ . . . . | 0,014 | 1,4 |

Toodud tabelis on vahetult kõrvutatud katseliselt määratavad mitmesugust tüüpi soolade dissotsiatsiooniastmed. Temas leiduvad andmed ka mõningate hapete ja aluste kohta, milledest on näha, et nende mõlemate klasside üksikud esindajad on dissotsieerunud väga erinevalt. Kuna lämmastikhape on kümnendiknormaalses lahuses ioniseerunud ligikaudu 90% võrra, dissotsieeruvad äädik-, süsi- ja eriti sinihape samades tingimustes ainult vähesel määral, kuid ikkagi mitu korda tugevamini veest, mis on võrdluse otstarbel lisandamisi tabelisse paigutatud. Täpselt samuti on ka mainitud nõrk alus — ammooniumhüdroksüüd (nuuskpiiritus) — märksa tugevamini ioniseerunud kui vesi.

Elektrolüüte, mis on näidatud tingimustel dissotsieerunud 30% võrra ja rohkem, nimetatakse harilikult tugevateks, vastandina sellistele nagu äädikhape jne., mida nimetatakse nõrkadeks. Nagu tabeli andmeist näha, on kõik soolad (välja arvatud mõned üksikud erandid, mis on näidatud kursuse vastavates kohtades) tugevad elektrolüüdid.

Allpool on toodud näitena mõningate elektrolüütide katseliselt leitavad dissotsiatsiooniastmed nende erineva kontsentratsiooniga lahustes.

| Elektrolüüdid | Lahuse kontsentratsioon | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 *n* | 0,1 *n* | 0,01 *n* | 0,001 *n* |
| KCl | 0,76 | 0,86 | 0,94 | 0,98 |
| $CaSO_4$ | 0,22 | 0,40 | 0,62 | 0,85 |
| HCl | 0,80 | 0,95 | 0,99 | 1,00 |
| $CH_3COOH$ | 0,004 | 0,013 | 0,04 | 0,12 |
| KOH | 0,82 | 0,95 | 0,99 | 1,00 |
| $NH_4OH$ | 0,004 | 0,013 | 0,04 | 0,12 |

Nagu neist andmeist nähtub, suureneb vastavalt lahuse lahjendamisele dissotsiatsiooniaste seda märgatavamalt, mida nõrgem on vaadeldav elektrolüüt.

7) Esitatust muidugi ei järgne, et ioonide arv lahjendamisel alati suureneb ruumalaühikus. Dissotsiatsiooniastme suurendamine tõstab seda arvu, seevastu aga lahuse ruumala enese suurendamine vähendab teda. Lõpptulemuseks osutub, et teatava lahjendamispiirini etendab domineerivat osa esimene tegur ja ioonide kontsentratsioon suureneb, edasisel vee lisandamisel hakkab ta aga üha enam vähenema, vaatamata dissotsiatsiooniastme suurenemisele. Seepärast osutuvad ioonide kontsentratsiooni mõttes kõige kasulikumaks harilikult keskmise kangusega lahused. Näiteks HCl ja $H_2SO_4$ puhul on selleisteks vastavalt 20%- ja 30%-line lahus.

*Katse 4.* Ioonide kontsentratsiooni muutumine lahjendamisel. Katse teostatakse joonisel 110 kujutatud aparaadis, kusjuures on soovitav vaskelektroodid asendada plaatinatraatidega. Ühte purki valatakse kontsentreeritud $CH_3COOH$, teise — tema lahjendatud lahus. Järgemööda proovitakse vedelikkude elektrijuhtivust. Iga katse järel on tarvilik loputada elektroodid destilleeritud veega.

*Katse 5.* Hapete dissotsiatsiooni võrdlus. Et vedeliku elektrijuhtivus on seda suurem, mida rohkem on temas ioone, peavad tugevate hapete lahused voolu paremini juhtima kui nõrkade lahused samas üldises kontsentratsioonis. Kasutades joonisel 110 kujutatud aparaati võrreldakse lambi hõõgumisastme järgi 2/1 *n* $CH_3COOH$- ja HCl-lahuse elektrijuhtivust.

*Katse 6.* Aluste dissotsiatsiooni võrdlus. Katse korraldatakse eelmise taoliselt. Võrreldakse 2/1 *n* $NH_4OH$- ja NaOH-lahuse elektrijuhtivust. Katse kordaminekuks on tähtis võtta $NH_4OH$-lahus võimalikult niisugune, millesse ei ole segunenud $(NH_4)_2CO_3$, sest et see tugevasti tõstab elektrijuhtivust.

*Katse 7.* Ioonide kontsentratsiooni suurenemine soolade tekkimisel. Et ammooniumatsetaat ($CH_3COONH_4$) on sool, mis on konstrueeritud MX-tüübi järgi, s. o. väga tugevasti dissotsieerunud, siis on tema ioonide kontsentratsioon lahustes märksa suurem kui $CH_3COOH$- ja $NH_4OH$-lahuses. Kasutades joonisel 110 kujutatud aparaati, valatakse kahte purki 2/1 *n* $CH_3COOH$- ja $NH_4OH$-lahus ja proovitakse nende kummagi elektrijuhtivust; siis valatakse nad kokku ja proovitakse saadud soolalahuse elektrijuhtivust.

Mitmevalentsete ioonidega elektrolüütidele on iseloomulik järk-järguline dissotsiatsioon, mis on kõige selgemini jälgitav mitmealuselistes hapetes. Nii toimub näiteks fosforhappe ionisatsiooni esimene staadium skeemi järgi:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'$$

Kui arvestada iooni $H_2PO_4'$ negatiivset laengut, on teisel vesinik-ioonil palju raskem dissotsieeruda kui esimesel ja seepärast toimub teine ioniseerumisstaadium

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''$$

juba märksa madalamal astmel. Aga viimasel vesinikul tuleb eemalduda kahekordselt negatiivselt laetud ioonist. Seepärast ei toimu kolmas ioniseerumisstaadium

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4'''$$

fosforhappelahuses peaaegu üldse mitte.

Elektrolüütide dissotsiatsioon kujutab enesest pöörduvat protsessi, mis viib tasakaalu kujunemisele; ta peab siis alluma massitoimeseadusele. Seepärast saame näiteks $CH_3COOH$ jaoks antud temperatuuril:

$$\frac{[CH_3COO'] \cdot [H^{\cdot}]}{[CH_3COOH]} = K$$

Tasakaalukonstant $K$ iseloomustab antud juhul $CH_3COOH$ dissotsiatsiooni ioonideks ja teda nimetatakse dissotsiatsioonikonstandiks. Mida suurem on tema suurus, seda suurem on järelikult ka vaadeldava ühendi ioniseerumine. Et dissotsiatsioonikonstant ei muutu lahuse kontsentratsiooni muutmisel, annab ta üldisema elektrolüütide iseloomustuse kui dissotsiatsiooniaste. See on siiski õige ainult nõrkade elektrolüütide puhul, millede lahused sisaldavad võrdlemisi vähe vabu ioone. Tugevate elektrolüütide puhul seevastu hakkab juba märgatavalt avalduma nii ioonidevaheline kui ka ioonide ja lahusti molekulide vaheline elektrostaatiline vastastikune mõju (ligitõmbumine ja eemaletõukumine), mille tulemusena ilmneb kõrvalekalle massitoimeseadusest ja suuruse $K$ muutumine lahuse lahjendamisel. Seepärast on esitatud tabelis dissotsiatsioonikonstandid antud ainult mõningate nõrkade lahuste ja aluste jaoks. Nende suuruse võrdlusest esimese, teise ja kolmanda ($K_1$, $K_2$, $K_3$) fosforhappevesiniku jaoks on näha, kuivõrd tugevat mõju avaldab ioonilaengu suurenemine järk-järgulisel dissotsiatsioonil.

Mitmealuselise happe dissotsiatsiooni täiskonstant on võrdne tema üksikute konstantide korrutisega. Näiteks $H_3PO_4$ jaoks saadakse tabelis toodud andmeist järgmine $K$ suurus:

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^3 \cdot [PO_4'''']}{[H_3PO_4]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 5 \cdot 10^{-22}$$

Dissotsiatsioonikonstandid toatemperatuuril.

| Elektrolüüdid | $K$ | Elektrolüüdid | $K$ |
|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ $K_1$ | $8.10^{-3}$ | $H_2CO_3$ $K_2$ | $6.10^{-11}$ |
| $H_3PO_4$ $K_2$ | $6.10^{-8}$ | HCN | $7.10^{-10}$ |
| $H_3PO_4$ $K_3$ | $1.10^{-12}$ | $H_2O$ | $2.10^{-16}$ |
| $CH_3COOH$ | $2.10^{-5}$ | $NH_4OH$ | $2.10^{-5}$ |
| $H_2CO_3$ $K_1$ | $4.10^{-7}$ | | |

8) Kui märkida kaheks iooniks lagunenud elektrolüüdi molekulaarkontsentratsioon $C$-ga ja tema dissotsiatsiooniaste $\alpha$-ga, siis võrdub iga iooni kontsentratsioon $\alpha C$-ga ja mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsioon $(1 - \alpha)C$-ga. Järelikult saame massitoimeseaduse põhjal:

$$\frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = K \text{ ehk } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C$$

See avaldis, mida nimetatakse Ostwaldi lahjendusseaduseks, seob dissotsiatsiooniastme ning konstandi ja võimaldab ühe suuruse arvutamist teisest. Alljärgnevalt tuuakse näiteks eksperimentaalsed andmed, mis on võetud äädikhappe dissotsiatsioonikonstandi arvutamise aluseks:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C$ ..... | 0,0737 | 0,0365 | 0,00921 | 0,001152 | 0,000288 |
| $\alpha$ ..... | 0,01570 | 0,02216 | 0,04380 | 0,1190 | 0,2236 |
| $K \cdot 10^5$ | 1,84 | 1,85 | 1,85 | 1,85 | 1,86 |

Ligikaudsete arvutuste puhul on nõrkade elektrolüütide jaoks (ainult nende jaoks ongi lahjendusseadus õige) võimalik, arvesse võttes $\alpha$ väiksust mitte väga tugevasti lahjendatud lahustes, ilma olulise veata arvestada, et $1 - \alpha = 1$. Lahjendusseadus omandab siis kuju $K = \alpha^2 C$, kust

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Lähtudes eespooltoodud tabeli andmeist, toome näitena mõlemad arvutused äädikhappe jaoks:

1) $K = 0{,}014 \cdot 0{,}014 \cdot 0{,}1 = 0{,}0000196 = 1{,}96 \cdot 10^{-5}$

2) $\alpha = \sqrt{\frac{2.10^{-5}}{0{,}1}} = \sqrt{2.10^{-4}} = \sqrt{2.10^{-2}} = 1{,}4.10^{-2} = 0{,}014$

9) Teades nõrga happe (või aluse) dissotsiatsioonikonstandi arvulist suurust, on kerge arvutada vesinik-iooni (hüdroksüüli) kontsentratsiooni tema lahuses. Sellise arvutuse jaoks on võimalik kasutada ligikaudset valemit $[H'] = \sqrt{K.C}$ (vastavalt $[OH'] = \sqrt{K.C}$). Näiteks 1/10 $n$ äädikhappelahuse jaoks saame: $[H'] = \sqrt{2.10^{-5} \cdot 0{,}1} = \sqrt{2.10^{-6}} = \sqrt{2.10^{-3}} = 1{,}4 \cdot 10^{-3} = 0{,}0014$ gramm-iooni vesinikku liitri kohta.

Tugevate hapete (ja aluste) lahjendatud lahuste jaoks on võimalik ilma suurema veata lugeda vesinik- (hüdroksüül-) ioonide kontsentratsioon võrdseks happe (aluse) üldkontsentratsiooniga.

Kasutades asjaolu, et nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant on antud temperatuuril muutumatu suurus, võime kunstlikult mõjuda ühtede või teiste ioonide kontsentratsioonile lahuses. Seda tarvitatakse keemia praktikas sagedasti, eriti vesinik- või hüdroksüül-ioonide kontsentratsioonide alandamiseks, s. t. keskkonna happesuse või leelisuse vähendamiseks. Oletame, et tahame alandada näiteks äädikhappelahuse happesust. Tema jaoks omame:

$$\frac{[CH_3COO'] \cdot [H\cdot]}{[CH_3COOH]} = K$$

Arusaadav, et kui me kunstlikult suurendame $CH_3COO'$-ioonide kontsentratsiooni, siis peab vesinik-ioonide kontsentratsioon ($K$ püsivuse tõttu) alanema. Ent $CH_3COO'$-ioonide kontsentratsiooni suurenemist on võimalik saavutada õige lihtsalt: selleks tarvitseb lahusele lisada ainult mingit äädikhappesoola, näiteks $CH_3COONa$. Et see on tugevasti dissotsieerunud (tüüp $\overset{+}{M}X$), siis annab ta palju $CH_3COO'$-ioone ja keskkonna happesus väheneb tunduvalt.

Kui samasugusel viisil ammooniumhüdroksüüdilahusele lisada ammooniumsoola, näiteks $NH_4Cl$, siis alaneb $OH'$-ioonide kontsentratsioon, s. t. lahuse leelisus.

10) Vesinik- (hüdroksüül-) ioonide kontsentratsiooni võib n õ r g a happe (aluse) lahuses selle soolade manulusel arvutada järgmise ligikaudse valemi järgi: $[H^{\cdot}] = \frac{C}{\alpha} . K$ (aluse jaoks vastavalt $[OH'] = \frac{C}{\alpha} \cdot K$), kus $K$ on dissotsiatsioonikonstant, $C$ — happe (aluse) kontsentratsioon ja $\alpha$ — soola kontsentratsioon. Näiteks 1/10 $n$ äädikhappelahuse jaoks, mis sisaldab samal ajal 1/100 ekvivalentkaalust ($n = m = 82$) $CH_3COONa$ liitris, võrdub vesinik-iooni kontsentratsioon $[H^{\cdot}] = \frac{0{,}1}{0{,}01} \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-4}$, s. t. 0,0002 gramm-iooni liitris. Et seesama 1/10 $n$ äädikhappelahus sisaldab soola puudumisel 0,0014 gramm-iooni vesinikku, näeme, et isegi selline tähtsusetu soolakoguse lisamine, nagu 0,8 g liitri kohta, kutsub esile vesinik-ioonide kontsentratsiooni 7-kordse alanemise.

Massitoimeseaduse rakendamisel vee dissotsiatsioonile saame:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [OH']}{H_2O} = K \text{ ehk } [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = K[H_2O]$$

Märkides $K[H_2O]$ $K_w$-ga, saame: $[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = K_w$. Järelikult näitab suurus $K_w$, millega võrdub vesinik- ja hüdroksüül-ioonide kontsentratsiooni korrutis vees, ja seepärast nimetatakse teda v e e i o n i s a t s i o o n i k o r r u t i s e k s. Tema arvulist suurust on kerge leida, sest $K$ ja $[H_2O]$ on teada: vee dissotsiatsioonikonstant ($K$) 22° temperatuuril on võrdne $1{,}8 \cdot 10^{-16}$, ent dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon on tegelikult (dissotsiatsiooni vähesuse tagajärjel) püsiv ja võrdub vee gramm-molekulide üldarvuga liitris, s. t. 55,56. Niisiis võrdub $K_w$ (22° temperatuuril) $1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 1 \cdot 10^{-14}$.

Vee ionisatsiooni korrutis kujutab enesest tähtsat suurust, sest ta võimaldab iga vesilahuse jaoks leida $OH'$ kontsentratsiooni tuntud $H^{\cdot}$ kontsentratsiooni puhul ja vastupidi. Näiteks 1/10 $n$ äädikhappelahuses võrdub vesinik-ioonide kontsentratsioon $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ (gramm-iooni liitris).

Järelikult selles lahuses $[OH'] = \frac{K_w}{[H^\cdot]} = \frac{1.10^{-14}}{1{,}4.10^{-3}} = \frac{10.10^{-15}}{1{,}4.10^{-3}} = 7{,}1.10^{-12}$

Puhta vee jaoks saame endastmõistetavalt: $[H^\cdot] = [OH'] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$.

11) Vee ionisatsiooni korrutise suurus kasvab temperatuuri kõrgendamise korral järgmisel viisil:

| Temperatuur | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_w \cdot 10^{14}$ | 0,63 | 0,68 | 0,74 | 0,79 | 0,86 | 1,27 | 1,89 | 3,80 | 5,95 | 12,6 | 21,2 | 35 | 53 | 73 |

$K_w$ nii järsku suurenemist tuleb arvestada arvutuste puhul, mis sarnanevad eespool teostatutega.

Kasutades vee ionisatsiooni korrutist võime iga keskkonna reaktsiooni väljendada ainult vesinik-ioonide kontsentratsiooni alusel. Neutraalses lahuses võrdub $[H^\cdot]$ (sagedasti märgitakse teda $C_H$ kujul) eelmise järgi $10^{-7}$-ga. Arusaadav, et hapus lahuses on ta suurem, leeliseses aga väiksem. Nii saab $C_H$, neutraalsest keskkonnast ikka enam ja enam happelisele üle minnes, võrdseks $10^{-6}$, $10^{-5}$, $10^{-4}$ jne.; vastupidi, üleminekul üha enam leelisesele keskkonnale saame $C_H = 10^{-8}$, $10^{-9}$, $10^{-10}$ jne.

Keskkonna reaktsiooni kvantitatiivset märkimist võib veelgi rohkem lihtsustada, kui tarvitusele võtta nn. vesinik-eksponent (pH), mis on määratav vahekorraga $pH = -\log C_H$. Neutraalset keskkonda iseloomustab siis $pH = 7$, haput, olenevalt happesusest, $pH = 6, 5, 4$ jne., leelisest keskkonda $pH = 8, 9, 10$ jne.

Elektrolüüdi dissotsieerumine ioonideks toimub ühtedel juhtudel energia eraldumisega, teistel — tema neeldumisega. Seepärast on, vastavalt Le Chatelier' printsiibile, ka temperatuuri mõju üksikute elektrolüütide dissotsiatsiooni tasakaalule erinev: ühtedel juhtudel väheneb soojendamisel dissotsiatsiooniaste, teistel — suureneb. Siiski avaldub nii üks kui teine efekt harilikult küllalt nõrgalt.

Natuke erinevas seisukorras on vesi, sest tema dissotsiatsioon toimub soojuse tugeva neeldumisega:

$$H_2O + 13{,}7 \text{ kcal} \rightleftarrows H^\cdot + OH'$$

Seepärast suureneb vee enese dissotsiatsiooniaste soojendamisel tugevasti. Selle asjaoluga tuleb meil kokku puutuda veel edaspidi, sest ta evib suure tähtsuse mõningate reaktsioonide jaoks vesilahustes.

12) Võrreldamatult suurem energiakulu on tarvilik veemolekulide lagundamiseks vabadeks gaasisarnasteks ioonideks:

$$(H_2O) + 373 \text{ kcal} = (H^+) + (OH^-)$$

Selle reaktsiooni kõrvutamine eespool tooduga näitab kujukalt, kui kolossaalset osa etendab ioniseerimisel ioonide hüdratatsioon.

§ 3. **Ioonreaktsioonid.** Eelmises paragrahvis esitatust selgub, et tugeva elektrolüüdi lahjendatud lahus koosneb peaasjalikult vabadest ioonidest. Et need ei ole vahetult seotud vastasmärgiliste ioonidega, siis iseloomustub igaüks neist oma kindlate omadustega, olenemata sellest, missuguse ühendi näol ta esialgu oli võetud. Näiteks millise happe me iganes võtaksime, värvivad vesinik-ioonid lakmuse alati punaseks, annavad lahusele hapu maitse jne. Seepärast esinevad mõningad tugeva elektrolüüdi lahjendatud lahuse omadused oma olemuselt üksikute teda moodustavate ioonide summana.

Teises olukorras on tugevate elektrolüütide kangemad lahused ja nõrkade elektrolüütide lahused. Ioonide kõrval esineb siin suurem või väiksem kogus dissotsieerumata molekule, millede omadused võivad oluliselt erineda vabade ioonide omadest.

Üheks vahetult märgatavaks ioonide ja molekulide omaduseks on nende värvus. Suurem osa ioone on värvuseta, värvilistel aga on värvus sagedasti väga tähtsaks eraldumistunnuseks. Seoses eespool esitatuga võime näiteks kõigis lahjendatud lahuseis, mis sisaldavad kahevalentset vask-iooni, märgata temale iseloomulikku sinist värvust, kuna kangemates lahustes ja tahkes olekus võib vasesoolade värvus teise iooni mõjutusel ka teissugune olla.

**Katse 8.** Vask-iooni värvus. Kahes nõus lahustatakse väikestes veekogustes natuke $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ja $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ja pärast seda lahjendatakse mõlemaid lahuseid pidevalt. Esimene aine omab sinise värvuse nii tahkes olekus kui ka lahuses, olenemata tema lahjendusest. Teine omab tahkes olekus ja kanges lahuses rohelise värvuse, kuid olenevalt lahjendamisest siirdub roheline värvus vask-ioonile iseloomulikuks siniseks ja küllaldaselt lahjendatud lahustes muutub mõlema aine värvus tegelikult ühesuguseks.

Kui segada kahe elektrolüüdi lahjendatud lahuseid AX ja BY (A ja B on positiivsed ioonid, X ja Y — negatiivsed), siis leiduvad vedelikus, üldiselt öeldes, kõik neli võimalikku iooni: $A^{\cdot}$, $B^{\cdot}$, $X'$ ja $Y'$. Olles pidevas korrapäratus liikumises, võivad nad aeg-ajalt mitmesugustes kombinatsioonides vastamisi põrgata:

1) $A^{\cdot} + B^{\cdot}$ 3) $A^{\cdot} + X'$ 5) $A^{\cdot} + Y'$
2) $X' + Y'$ 4) $B^{\cdot} + Y'$ 6) $B^{\cdot} + X'$

Arvestades ühesuguseid laenguid, ei teki kahe esimese põrke kombinatsiooni tulemusena mingisugust uut moodustist. Vastupidi, iga põrke puhul võib ühe järgneva tüübi kohaselt moodustuda vastav molekul: juhud 3 ja 4 annavad meile lähteained, juhud 5 ja 6 — uued: AY ja BX. Lahuses iga nelja aine moodustumise võimaluse võime avaldada võrrandi abil:

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX$$

mis näitab, et olenemata sellest, kas lähtuda AX-st ja BY-st või AY-st ja BX-st, kujuneb kokkuvõttes üks ja sama tasakaaluseisund.

Tasakaaluseisund süsteemis, mis sarnaneb vaadelduga, oleneb moodustuda võivate ainete omadustest. Peamist osa etendab seejuures ühe või teise aine tekke tõenäosuse aste, mida määratakse vastavate ioonide vahelise põrgete suhtelise arvuga.

Oletame näiteks, et kõiki nelja iooni sisaldub umbes ühesuguses kontsentratsioonis järgmises süsteemis:

$$NaNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + NaCl$$

kus kõik reaktsioonist osavõtjad on peaaegu ühetugevuselt dissotsieerunud. On mõistetav, et neljast võimalikust ainest on iga ühendi moodustamise eeldused umbes võrdsed. Skemaatiliselt märgitakse seda võrdse pikkusega nooltega ülaltoodud võrrandis.

Kui aineist on üks, mis võib reaktsiooni puhul tekkida, teistest nõrgemini dissotsieerunud, siis seotakse vastavad ioonid tema tekkimisel dissotsieerumata molekulidesse, nende kontsentratsioon lahuses muutub väiksemaks ja eeldused ainete moodustumiseks vastupidise reaktsiooni suunas vähenevad. Lõpptulemusena nihkub tasakaal paigalt ühes suunas, ja nimelt sellele poolele, kus tekib vähem dissotsieeruv aine. Selline juhtum leiab näiteks aset, kui $NaNO_3$ asemel võtta äädikhappesool:

$$CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl$$

Äädikhappe ioonide kontsentratsiooni võrdlemisi nõrga dissotsiatsiooni tõttu kujuneb nii $CH_3COO'$ kui ka $H^{\cdot}$ kontsentratsioon võrdlemisi madalaks; seetõttu väheneb nende suhtes ka tõenäosus vastupidiselt reageerida $Na^{\cdot}$- ja $Cl'$-ioonidega, mille tagajärjel tekivad $CH_3COONa$ ja HCl. Seda süsteemi eelmisega võrreldes saame:

süsteem

$NaNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + NaCl$

palju: $Na^{\cdot}$ $NO_3'$, $H^{\cdot}$, $Cl'$

vähe: $NaNO_3$, HCl, $HNO_3$, NaCl

süsteem

$CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl$

palju: $Na^{\cdot}$, $Cl'$, $CH_3COOH$

vähe: $CH_3COO'$, $H^{\cdot}$, $CH_3COONa$, HCl, NaCl

Kui $CH_3COONa$ asemel võtta veel nõrgem sinihappesool, siis nihkub tasakaal samadel põhjustel veelgi suuremal määral paremale:

$$NaCN + HCl \rightleftarrows HCN + NaCl$$

Vaadeldust tuleneb väga tähtis tees: *reaktsioonid ioonide vahel toimuvad vähedissotsieerunud ainete tekke suunas.* Viimase reaktsiooni tasakaal on niivõrd tugevasti paremale nihutatud, et võime teda vaadelda kui tegelikult mittepöörduvat. Siit järgneb muuseas, et tugevad happed tõrjuvad nõrgad nende sooladest välja.

Mingit tüüpi ioonide kontsentratsiooni vähenemine lahuses ning sellest tingitud tasakaalunihkumine võib toimuda mitte ainult vähedissotsieerunud ühendite moodustumise arvel, vaid ka ühe süsteemis oleva aine eemaldumisel „reaktsioonisfäärist". Kui näiteks selline aine on reaktsiooni tingimustes lenduv, siis ta lendub süsteemist, vähendades seega vastupidise reaktsiooni võimalust. Enamikul juhtudel osutuvad lenduvad ühendid ühtlasi ka vähedissotsieerunuks; siiski on võimalik ka vastupidine juhtum. Nii näiteks, kui võtta lahjendatud NaCl- ja $H_2SO_4$-lahus, siis tekib süsteemis

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl$$

tasakaal, mis on natuke nihkunud $H_2SO_4$ suunas (osutub ta ju ühendiks, mis on vähem dissotsieerunud kui HCl). Kui võtame aga kange NaCl-lahuse ja kontsentreeritud $H_2SO_4$, siis võime soojendamisel tasakaalu täielikult paremale nihutada, arvesse võttes kloorvesiniku lenduvust (sagedasti märgitakse antud reaktsioonisaaduse lenduvust ülespoole suunatud noolega):

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

Märksa sagedamini kui lenduvate reaktsioonisaadustega, tuleb tegemist teha raskestilahustuvate ainete tekkega (sagedasti märgitakse neid allapoole suunatud noolega). Arusaadav, et ka sel juhul väheneb vastavate ioonide kontsentratsioon lahuses ja vastupidine reaktsioon raskeneb. Näiteks süsteemis

$$AgNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + AgCl\downarrow$$

on tasakaal tegelikult täiesti paremale nihkunud, arvesse võttes tähtsuseta väikest AgCl lahustuvust.

Eelmine reaktsioon kirjutatakse ioonilisel kujul järgmiselt:

$$Ag^{\cdot} + NO_3' + H^{\cdot} + Cl' = H^{\cdot} + NO_3' + AgCl\downarrow$$

Et $H^{\cdot}$- ja $NO_3'$-ioonid jäävad reaktsiooni kulgemise protsessis muutumatuks, võime need võrrandist kõrvaldada. Sel juhul omandab võrrand kuju

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl\downarrow$$

Sellisel üldisemal kujul näitab võrrand, et valge, tegelikult vees lahustumatu AgCl sademe tekkimine toimub kõikidel juhtudel, kui $Ag^{\cdot}$-ioon kohtub Cl'-iooniga, olenemata teiste ioonide iseloomust. Seepärast võib $AgNO_3$-lahus olla aineks, mille abil määratakse Cl'-iooni esinemist või puudumist lahuses, s. t. reaktiiviks Cl'-ioonile. Vastupidi, HCl võib olla reaktiiviks $Ag^{\cdot}$-ioonile.

***Katse 9.*** Reaktsioonid Cl'-ioonile. Katseklaasidesse valmistatakse HCl, NaCl, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $KClO_3$ ja $CHCl_3$ (ühte tilka kloroformi veega tugevasti loksutada) lahjendatud lahused. Igaühele neist lisatakse natuke $AgNO_3$-lahust. Neljas esimeses katseklaasis ilmub kohe täiesti ühesugune valge räitsaline AgCl sade, mis tõendab reaktsiooni olenematust võetud aine positiivse iooni loomusest. Kahes viimases katseklaasis sadet ei teki, sest $AgNO_3$ ei ole reaktiiviks üldiselt kloorile, vaid nimelt Cl'-ioonile. $KClO_3$ laguneb seejuures $K^{\cdot}$- ja $ClO_3'$-ioonideks, kloroform aga on vähepolaarne ühend ega tekita üldse ioone.

Et tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad väga lahjendatud lahustes peaaegu täielikult, on mõnikord kohane raskesti lahustuvate soolade lahustuvust väljendada lahustuvuskorrutise (*Lp*) abil, mis kujutab enesest antud elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonide korrutist (gramm-ioonides liitri kohta) tema küllastatud lahuses.

Lahustuvuskorrutise mõistet on kerge tuletada massitoimeseadusest. Tõepoolest saame mingisuguse soola, näiteks AgCl lahuse puhul:

$$\frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [Cl']}{[AgCl]} = K \text{ ehk } [Ag^{\cdot}] \cdot [Cl'] = K[AgCl]$$

Küllastatud lahuses on aga vaadeldava soola sademe manulusel tema dissotsieerumata molekulide (antud juhul [AgCl]) kontsentratsioon muutumatu suurus. Tõepoolest, kui ta oleks mingisugusel põhjusel vähenenud, siis oleks see vähenemine kohe kompenseerunud teatava hulga sademe lahustumisega. Vastupidi, dissotsieerumata molekulide kontsentratsiooni suurenemisel küllastatud lahuses oleks liigne osa neist sadestu-

nud. Seega on eelmise võrrandi parempoolne osa — $K[AgCl]$ — küllastatud lahuste puhul kahe (antud temperatuuril) muutumatu suuruse korrutis ja järelikult võib teda märkida ühe konstandiga. Siit saamegi:

$$[Ag^{\cdot}][Cl'] = K[AgCl] = Lp$$

Üksikute soolade lahustuvuskorrutiste arvulised suurused võivad olla väga erinevad. Nii saame AgCl jaoks:

$$Lp = [Ag^{\cdot}][Cl'] = 1 \cdot 10^{-10}$$

1) Lahustuvuskorrutise mõistet võib tuletada ka teisiti, kui seda on tehtud eespool, ja nimelt dünaamilise tasakaalu kujutlusel küllastatud lahuses (V, § 2). Tõepoolest on mingisuguse raskesti lahustuva soola iga iooni, näiteks AgCl ülemineku tõenäosus sademe pinnalt lahusesse ($w$) proportsionaalne pinna ($a$) osaga, mille on hõivanud see ioon, s. t.

$$w_{Ag^{\cdot}} = K_1 a_{Ag} \text{ ja } w_{Cl'} = K_2 a_{Cl'}$$

Teiselt poolt on antud iooni lahusest eraldumise tõenäosus ($w'$) proportsionaalne tema kontsentratsiooniga ja sademe pinna osaga, mille on hõivanud vastupidi laetud ioon, s. t.

$$w'_{Ag} = K_3 [Ag^{\cdot}] a_{Cl'} \text{ ja } w'_{Cl'} = K_4 [Cl'] a_{Ag^{\cdot}}$$

Et küllastatud lahuses asetleidva tasakaalu puhul on tasakaalu tõenäosus $w$ ja $w'$ iga iooni jaoks vastavalt võrdne, siis saame eelmisest:

$$K_1 a_{Ag^{\cdot}} = K_3 [Ag^{\cdot}] a_{Cl'} \text{ ja } K_2 a_{Cl'} = K_4 [Cl'] a_{Ag^{\cdot}}$$

Pärast mõlema viimase võrrandi liikmete korrutamist ja ühesuguste liikmete koondamist saame:

$$K_1 K_2 = K_3 K_4 \; [Ag^{\cdot}] \; [Cl'] \text{ või } [Ag^{\cdot}] \; [Cl'] = \frac{K_1 K_2}{K_3 K_4}$$

Aga kõik võrdelisuse koefitsiendid ($K$) osutuvad muutumata väliseil tingimustel püsivateks suurusteks. Seepärast saamegi lõpptulemusena:

$$[Ag^{\cdot}] \; [Cl'] = Lp$$

2) Teades antud soola lahustuvuskorrutise suurust, on võimalik teostada mõningaid tegelikult tähtsaid arvutusi, mis on seotud tema sadestamisega. Oletame, et meil on tarvilik võimalikult täielikult sadestada näiteks Cl′-ioonid antud lahusest. Kui me täpselt lisame sellise hulga $AgNO_3$, mis on reaktsiooni võrrandi järgi tarvilik, siis võrdub Cl′-ioonide kontsentratsioon lahuses peale sadestumist: $[Cl'] = [Ag^{\cdot}] = \sqrt{Lp} = 10^{-5} = 0{,}00001$ gramm-iooni liitris. Lisame nüüd sadestamisel väikese liia $AgNO_3$, niisuguse, mille suhtes lahus muutuks 1/1000 $n$-ks, siis

$$[Cl'] = \frac{Lp}{[Ag^{\cdot}]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} = 0{,}0000001 \text{ gramm-iooni liitris.}$$

Niisiis kutsub juba õige väikese $AgNO_3$ liia lisamine (u. 0,2 g liitri kohta) esile kloor-ioonide kontsentratsiooni 100-kordse alanemise. Siit nähtub, et kui soovitakse saavutada mingisuguse iooni võimalikult täielikku sadestamist, on vajalik alati tarvitada väikest sadestiliiga.

*Katse 10.* Lahustuvuse tasakaalu nihkumine. Raskesti lahustuva soola ühe iooni liia mõju tasakaalule tema küllastatud lahuses võib näitlikult jälgida järgmisel katsel.

Kolme katseklaasi valatakse küllastatud $CH_3COOAg$- ($Lp = 4 \cdot 10^{-3}$) lahust. Siis lisatakse ühte neist natuke küllastatud $CH_3COONa$-lahust, teise — samasugust $AgNO_3$-lahust ja kolmandasse — $NaNO_3$. Et kahes esimeses katseklaasis toimub $CH_3COOAg$ koostises esinevate ioonide seas ühe iooni kontsentratsiooni suurenemine, siis eraldub osa viimast lahusest. Viimases katseklaasis aga sadet ei teki, sest $NaNO_3$-l ei ole hõbeatsetaadiga ühiseid ioone, selliste elektrolüütide lisamine aga ei alanda, vaid suurendab raskesti lahustuvate soolade lahustuvust.

Vaadeldud reaktsioonid kannavad üldiselt vahetusreaktsioonide nimetust, sest nendes võib ioonide lihtsa vahetuse teel ühest ainete paarist moodustada teise paari. Teoreetiliselt on vahetusreaktsioonid alati pöörduvad ja iga süsteem vastab antud tingimustel teatavale tasakaaluseisundile. See tasakaal on nihutatud (praktiliselt sageli täielikult) selles suunas, mille puhul moodustuvad:

a) vähedissotsieeruvad ained,
b) raskesti lahustuvad ained,
c) kergesti lenduvad ained.

Kahele viimasele seisundile juhtis tähelepanu juba Berthollet; esimest oli võimalik järeldada alles peale elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria väljatöötamist.

3) Arusaadav, et võivad esineda juhud, kus antud süsteemis üheaegselt tekivad näiteks vähedissotsieerunud ja raskesti lahustuvad ained. Kui see toimub ühes ja samas reaktsiooni suunas, siis nihkub selle reaktsiooni tasakaal veel suuremal määral kui ainult ühe teguri manulusel. Selliseid juhtumeid esineb siiski võrdlemisi harva. Palju sagedamini võib täheldada vähedissotsieerunud aine tekkimist ühesuunalise reaktsiooni puhul, raskesti lahustuva aine tekkimist aga pöörduva reaktsiooni puhul.

Sellistel süsteemidel nihkub tasakaal harilikult selle aine suunas, mille moodustamisel seotakse üks või teine ioon täielikumalt. Et see oleneb ka raskesti lahustuva elektrolüüdi lahustuvusest ja tekkiva, vähedissotsieerunud aine dissotsiatsiooniastmest, võib valitsevaks olla nii üks kui teine. Nii näiteks on süsteemides

$$FeS\downarrow + 2HCl \rightleftarrows FeCl_2 + H_2S$$
$$CuS\downarrow + 2HCl \rightleftarrows CuCl_2 + H_2S$$

vähedissotsieerunud aineks üks ja sama — väävelvesinik. Seejuures nihkub tasakaal esimeses neist täielikult paremale, teises vasakule. Seletatav on see sellega, et väävelvesinikus on väävel-ioonid täielikumalt seotud kui raudsulfiidis, aga vasksulfiidi lahustuvus on mitu korda vähem kui FeS ja väävel-ioonid on temas seotud veel täielikumalt kui $H_2S$-s.

Vähedissotsieerunud ühendite tekkimisest on paljudel juhtudel tingitud praktiliselt vees mittelahustuvate ainete lahustumine happeis. Näiteks võib olla kas või

ülaltoodud raudsulfiidi keemilise lahustuvuse reaktsioon soolhappes, reaktsioon, mis põhineb vähedissotsieerunud $H_2S$ tekkimisel.

***Katse 11.*** $CaCO_3$ lahustumise kiirus. Et $CaCO_3$ on nõrk süsihappesool, siis peab, kui temasse toimivad tugevamad happed, toimuma vähedissotsieeruva ($CO_2$-ks ja $H_2O$-ks lagunemise tagajärjel lenduva) süsihappe tekkimine ja ühtlasi vees mittelahustuva $CaCO_3$ (keemiline) lahustumine. Süsihappe tekkimine ning järelikult ka kogu protsess kulgeb seda kiiremini, mida suurem on vesinik-ioonide kontsentratsioon. Kahte väikesse kolbi paigutatakse kumbagi 1 g peenestatud kriiti ($CaCO_3$), pärast seda valatakse esimesse 20 ml 2/1 *n* HCl-lahust, teise — niisama palju 2/1*n* $CH_3COOH$-lahust. Vaadeldavaid lahustuvuskiirusi tuleb võrrelda mõlemate hapete dissotsiatsiooniastmetega.

***Katse 12.*** $CaCO_3$ reageerimine äädikhappega. Vastandina oma vesilahustele ei sisalda puhas (nn. jää-) äädikhape vesinik-ioone peaaegu sugugi ja ei reageeri seepärast tegelikult $CaCO_3$-ga. Vastupidi, vee lisamisel, kui luuakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks soodsad tingimused, algab reaktsioon sedamaid.

Katseklaasi pannakse natuke $CaCO_3$ ja lisatakse jää-äädikhapet. Kui viimane oli tõepoolest veeta, siis reaktsiooni ei toimu. On ainult tarvis katseklaasi vett lisada (ja vedelikku loksutada), kui kohe algab tormiline reaktsioon.

Üheks kõige vähem dissotsieerunud aineks, mis võib tekkida ioonreaktsioonil, on vesi. Seepärast on eriti sagedad ioonreaktsioonide tasakaalude nihkumise juhud, mis on põhjustatud dissotsieerumata veemolekulide tekkimisest. Peale aluste ja hapete vaheliste reaktsioonide (neutralisatsioonireaktsioonid) võib siia arvata aluste reaktsioonid hapete anhüdriididega ja metallide hapendite reaktsioonid hapetega; näiteks:

$$Cu(OH)_2 + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$Cu(OH)_2 + N_2O_5 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$
$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Esitades neutralisatsioonireaktsiooni ioonilisel kujul, saame näiteks:

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

või välja jättes võrrandist ioonid, mis ei muutu reaktsiooniprotsessis:

$$\mathbf{H^{\cdot} + OH' = H_2O}$$

Viimane avaldis kujutab enesest üldist neutralisatsiooni- (kesendus-) reaktsiooni võrrandit ja näitab, et kõikidel juhtudel, kui $H^{\cdot}$-ioonid kohtuvad $OH'$-ioonidega, ühinevad nad peaaegu dissotsieerumata veemolekulideks. Seejuures kaovad nii $H^{\cdot}$-ioonide „happelised" omadused (happed) kui ka $OH'$-ioonide „leelisesed" (alused) ja saadud lahus omandab „neutraalse" iseloomu, mis on omane veele ja põhjustatud $H^{\cdot}$- ja $OH'$-ioonide samasest kontsentratsioonist. Siit ka nimetus „neutralisatsioonireaktsioon", mis on oma olemuselt vahetusreaktsiooni erijuhtum.

Ühe või teise lahuse happesust, neutraalsust või leelisust on võimalik määrata spetsiaalsete reaktiivide abil, mida harilikult nimetatakse *indikaatoriteks*. Need muudavad oma värvust olenedes $H^{\cdot}$- ja $OH'$-ioonide suhtelisest kontsentratsioonist. Tuntuim indikaator on *lakmus*, mis värvub $H^{\cdot}$ liia puhul (s. t. happelises keskkonnas) punaseks, $OH'$ liia esinemisel (s. t. leeliseses keskkonnas) siniseks ja omab neutraalses keskkonnas lilla värvuse. Sel teel, et uuritavasse lahusesse lastakse lakmusega immutatud paber („lakmuspaber"), on võimalik selle keskkonna reaktsiooni kohe teada saada.

Peale lakmuse kasutatakse selleks otstarbeks eriti sagedasti kaht teist komplitseeritud orgaanilist ainet: metüüloranži ja fenoolftaleiini. Kõigi kolme indikaatori värvused on, olenevalt keskkonna reaktsioonist, kõrvutatud alamal.

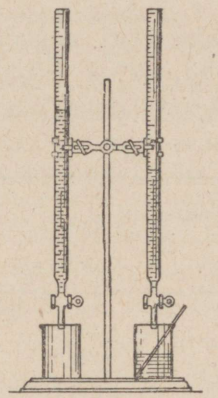
| Indikaator | Keskkonna reaktsioon | | |
|---|---|---|---|
| | hapu | neutraalne | leelisene |
| Lakmus | punane | lilla | sinine |
| Metüüloranž | punane | kollane | kollane |
| Fenoolftaleiin | värvusetu | värvusetu | punakaslilla |

Üksikute indikaatorite värvuse muutumine toimub vesinik-ioonide mitmesuguste kontsentratsioonide puhul, mis on väga tähtis keemiliste analüüside jaoks, sest see võimaldab välja valida seda nendest, mis antud tingimustes kõige paremini sobib. Nii märgatakse lakmusel värvuse muutumist umbes $pH = 7$ puhul, metüüloranžil — $pH = 4$ puhul, fenoolftaleiinil — $pH = 9$ puhul.

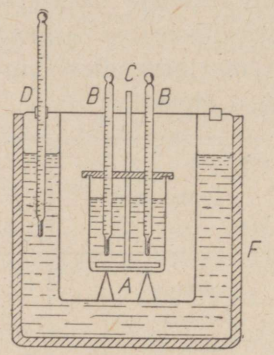
**Katse 13.** *Keskkonna reaktsioon.* Kolme katseklaasi valatakse mingi happe lahjendatud lahust, teise kolme — destilleeritud vett ja lõpuks kolmandasse kolme — leelise lahjendatud lahust. Kõik katseklaasid jagatakse kolmeks seeriaks (hape — vesi — leelis) ja iga seeria katseklaasidesse tilgutatakse kaks-kolm tilka ühe indikaatori lahust. Tulemusena saadakse värvused, mis on loendatud eeltoodud tabelis. Pärast seda tuleb määrata keskkonna reaktsioon mitmes tundmatus lahuses.

4) Kasutades neutralisatsioonireaktsiooni võib väga lihtsalt teostada müügil olevate aluste ja hapete kvantitatiivset määramist nn. *mõõtanalüüsi* abil. Olgu näiteks tarvis määrata, mitu protsenti leelist sisaldab müügil olev NaOH-preparaat, mis on saastatud mitmesuguste lisanditega. Analüüsi jaoks läheb sel juhul tarvis mõne happe *tiitritud* lahust (lahus täpselt määratud kontsentratsiooniga). Oletame, et meil on 1/10 *n* HCl-lahus. Analüüs ise teostatakse järgmisel viisil: *mõõtkolvis* (s. t. kindla ruumalaga, märgiga varustatud kolvis) lahustame täpselt kaalutud hulga, näiteks 1,5000 g uuritavat NaOH ja täidame kolvi vett lisades kuni märgini. Sel viisil on meil täpselt teada lahustunud aine hulk mõõtkolvi sisaldise

1 ml-s. Kui kolvi ruumala on 250 ml ja analüüsiks võtame sellest pipeti abil nõusse 25 ml lahust, siis koguneb sel viisil analüüsi jaoks 0,1 osa kõigest kaalutud hulgast, s. t. meie näites 0,15 g. Kui oleme analüüsitavale lahusele mõned tilgad indikaatorit nõusse juurde valanud, hakkame vähehaaval büretist (joon. 115) senikaua 1/10 *n* HCl-lahust lisama, kuni vedeliku värvuse muutus näitab, et neutralisatsioonireaktsioon on lõppenud (seda operatsiooni nimetatakse tiitrimiseks). Et bürett täidetakse enne katset kuni nullkriipsuni, on kerge lugeda happe lahuse kesendumiseks kulutatud ruumala. Võttes mõõtkolvist pipetiga uued annused analüüsitavat lahust, kordame tiitrimist veel 2—3 korda ja võtame keskmise suuruse kulutatud HCl ml arvust.



Joon. 115. Büretta.




Joon. 116. Laboratoorne kalorimeeter.

Nüüd jääb üle teha analüüsi arvutus. Oletame, et tiitrimiseks kulus 30 ml 1/10 *n* HCl. Et ühesuguse normaalsusega lahused reageerivad võrdsetes ruumalades, siis see tähendab, et nõus sisaldus niipalju NaOH, kuipalju vastab tema kümnendiknormaalse lahuse 30 ml-le. Selle lahuse ühes ml-s sisaldub $\frac{40}{10.1000} = 0{,}004$ g, 30 ml-s aga $0{,}004 \cdot 30 = 0{,}12$ g NaOH. Seega on analüüsi järgi saadud 0,12 g, kuna võetud oli 0,15 g. Järelikult võrdub uuritava proovi protsentuaalne koostis $\frac{0{,}12 \cdot 100}{0.15} = 80\%$. Vastavalt analüüsi andmeile määratakse preparaadi kvaliteet ja tema sobivus üheks või teiseks otstarbeks.

***Katse 14.*** Müügil oleva NaOH analüüs. Katse teostatakse vastavalt ülaltoodud kirjeldusele. Väike tükike NaOH kaalutakse täpse kaaluga korgiga suletud katseklaasis ja visatakse siis mõõtkolbi vette. Kaaludes katseklaasi ühes korgiga, leitakse kaaluvahest katseks võetud NaOH kaal. Indikaatoriks tarvitatakse 2—3 tilka metüüloranži. Reaktsiooni lõpp märgitakse tema värvuse ülemineku järgi kollasest oranžiks. Võrdluseks on kasulik valmistada nn. võrdluslahus, mille värvusega võrreldakse tiitritava lahuse värvust. Selleks lisatakse nõusse 50 ml destilleeritud veele 2—3 tilka metüüloranži. Tiitrimise lõpul peab vedelik olema värvunud natuke tumedamaks võrdluslahusest.

Kui mõlemad neutralisatsioonireaktsioonist osavõtvad ained — nii alus kui hape — on tugevad elektrolüüdid, siis võib nendest moodustuda ainult üks vähedissotsieerunud ühend — vesi, sest et teine reaktsiooni saadus (sool) on tugevasti dissotsieerunud. Seepärast on tasakaal tegelikult täiesti soola ja vee tekke poolele nihutatud. Nii toimub reaktsioon näiteks NaOH ja HCl vahel:

$$NaOH + HCl \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

Siiski võib aset leida ka teine juhtum. Kui reaktsiooniks tarvitatud alus või hape (või mõlemad) ise on nõrgad elektrolüüdid, siis sisaldub vähedissotsieerunud aine mitte ainult parempoolses, *vaid ka* vasempoolses võrrandi osas. Seepärast ei nihku tasakaal enam nii täielikult paremale nagu eelmisel juhul. Kui näiteks HCl asemel võtta nõrk sinihape, siis on märgatav osa tema molekule dissotsieerumata olekus. Märkides seda skemaatiliselt, saame:

$$NaOH + HCN \rightleftarrows NaCN + H_2O$$

Et tasakaal süsteemis on ühesuguselt saavutatav mõlemalt poolt, peab naatriumtsüaniidi (NaCN) lahustumise puhul osa temast reageerima veega, tekitades teatava hulga NaOH ja HCN. Seda reaktsiooni, mis on *vastupidine* eespool vaadeldud *neutralisatsioonireaktsioonile*, nimetatakse *hüdrolüüsiks*. Nagu iga ioonidevaheline vahetusreaktsioon, on ka hüdrolüüs pöörduv protsess ja viib süsteemi mingisse tasakaaluseisundisse.

5) Eelmises paragrahvis selgus, et vee dissotsiatsiooni protsess ioonideks toimub märgatava soojuseneeldumisega. Järelikult peab, vastupidi, $H^+$- ja $OH^-$-ioonidest dissotsieerumata veemolekulide tekkimisel eralduma samasugune hulk soojust.

Täpsed katsed on näidanud, et soojushulk, mis eraldub tugevate aluste neutraliseerimisel tugevate hapetega, on kõigil juhtudel ühesugune ja võrdne vee tekkimise soojusega tema ioonidest, s. t. 13,7 kcal gramm-molekuli kohta. See olenematus aluse ja happe loomusest on täielikult mõistetav, sest et tugevad elektrolüüdid on küllaldaselt lahjendatud lahustes peaaegu täielikult dissotsieerunud ja järelikult on üldine reaktsiooni soojus-efekt tingitud ainult dissotsieerumata veemolekulide tekkimisest.

6) Neutralisatsioonireaktsiooni soojus-efekt ei või siiski jääda püsivaks sel juhul, kui alus või hape osutub nõrgaks elektrolüüdiks. Tõepoolest koosneb selline elektrolüüt suuremalt osalt mitte ioonidest, vaid molekulidest. Molekulide lagunemisel ioonideks võib soojus, üldiselt öeldes, nii eralduda kui ka neelduda. Vastavalt sellele peab

iseenesest mõista suurenema või vähenema ka neutralisatsioonisoojus. Eriti näitlikeks osutuvad fluorvesinikhappe ja alakloorishappe juhud:

$$NaOH + HF = NaF + H_2O + 16{,}3 \text{ kcal}$$

$$NaOH + HOCl = NaOCl + H_2O + 9{,}8 \text{ kcal}$$

Esimeses nendest toimub dissotsiatsioon ($HF \rightleftarrows H^{\cdot} + F'$) soojuse eraldumisega, teises ($HOCl \rightleftarrows H^{\cdot} + OCl'$) neeldumisega.

*Katse 15.* Neutralisatsioonisoojus. Keeduklaasi valatakse kokku 2/1 *n* NaOH- ja HCl-lahust, kumbagi 50 ml. Segades vedelikku termomeetriga, kontrollitakse tema soojenemist soojuse arvel, mis eraldub neutralisatsioonil.

7) Seadeldisi, mida kasutatakse reaktsioonide soojuste mõõtmiseks, nimetatakse kalorimeetriteks. Kui ei ole nõutav eriline täpsus, võib laboratoorsetes tingimustes sageli edukalt kasutada lihtsat seadeldist, mida kujutab joon. 116. Uuritav reaktsioon toimub nõus *A*, mis seisab klaasist või korgist prismadel ja on pealt kaetud kaanega, millest läbi ulatuvad termomeetrid *B* ja segaja *C*. Et süsteemi välisest ümbrusest isoleerida, sisaldab nõu F vett, mille temperatuuri võib kontrollida ülemisse kaande kinnitatud termomeetriga *D*. Neutralisatsioonisoojuse määramiseks valame nõusse *A* mingisuguse koguse näiteks lahjendatud HCl-lahust ja paigutame sinna ka õhukeseseinalise klaasampulli selles sisalduva ekvivalentse hulga kange NaOH-lahusega. Kogu seadeldis koost lahti võetud, vajutame ampulli segajaga katki ja segame sellega hästi ka vedelikku nõus *A*. Ütleme, et nõu sisaldas üldiselt 2220 g ja temperatuur tõusis 2,3° võrra; see tähendab, et katseks võetud mõlema aine hulkade (mis varemalt teada) vahelisel reaktsioonil eraldus $2220 \cdot 2{,}3 = 5100$ väikest ehk 5,1 suurt kalorit soojust. Siit on muidugi kerge teha ümberarvutust ka kõigile teistele lähteainete hulkadele. Täpsemate katsete puhul tuleb sooritada terve rida parandusi nõu seinte poolt neelatud soojuse, lahuse puhtast veest erineva soojusemahtuvuse jne. arvel.

8) Seni oleme vaadelnud ioonidevahelisi reaktsioone, mis toimuvad reageerivate ainete ekvivalentsete hulkade puhul. Nendest ühe kontsentratsiooni suurendamine muudab mõlemate reaktsioonisuundade suhtelist kiirust vastavalt massitoimeseadusele. Seoses sellega võib muutuda ka tasakaaluseisund süsteemis. Viimane olukord on praktiliselt äärmiselt tähtis, sest et saaduse tehniline saagis võib ühe lähteaine kontsentratsiooni suurendamise tagajärjel sagedasti tunduvalt tõusta. Üldse hoidutakse tehnikas võimalust mööda protsesside pöörduvusest ja püütakse tasakaalu alati nihutada soodsamale poolele. Nagu juba eespool (IV, § 3) näidatud, annavad selle küsimuse kohta juhtivaid näpunäiteid massitoimeseadus ja Le Chatelier' printsiip.

Üksikutel (ja arvukatel) juhtudel etendab protsessi suuna suhtes määravat osa keskkonna reaktsioon. Kõige lihtsamaks sellekohaseks näiteks on mingi amfoteerse elektrolüüdi dissotsiatsioon. Nii võib $Sn(OH)_2$ laguneda ioonideks nii alusena kui ka happena. Järelikult leiavad selle ühendi lahuses üheaegselt aset järgmised tasakaalud:

leeliseses keskkonnas →

$Sn^{\cdot\cdot} + 2OH'$ ⇄ $Sn(OH)_2$ ⇄ $H_2SnO_2$ ⇄ $2H^{\cdot} + SnO_2''$

dissotsiatsioon nagu alusel ← happelises keskkonnas — dissotsiatsioon nagu happel

Nagu näitavad nooled, nihkub tasakaal leeliseses keskkonnas dissotsiatsiooni suunas happelise tüübi järgi, sest et tekkivad $H^{\cdot}$-ioonid ühinevad keskkonna hüdroksüül-ioonidega vähedissotsieerunud veemolekulideks. Vastupidi, happelises keskkonnas ühinevad samal viisil $OH'$-ioonid veemolekulideks ja seepärast nihkub tasakaal aluselist tüüpi dissotsiatsiooni suunas.

Ioonilise vahetuse reaktsioonidest, mida eespool vaadeldud, erinevad põhimõtteliselt *väljatõrjereaktsioonid*. Kuna vahetusreaktsiooni puhul aset leiab koondumine ühtedes või teistes *juba olemasolevates* ioonide kombinatsioonides, toimub väljatõrje korral nendest ühe üleminek neutraalse aatomi seisundisse uue iooni samaaegse moodustumisega. Väljatõrjereaktsioonid on niisiis seotud *elektronide üleminekuga*.

Seda tüüpi protsessidest kohtame kõige sagedamini metallide reaktsioone hapetega. Tüübiliseks näiteks võib olla reaktsioon, mida harilikult kasutatakse vesiniku saamiseks:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Arvesse võttes, et HCl ja $ZnCl_2$ on tugevad elektrolüüdid, $H_2$ molekul aga ei lagune ioonideks, kirjutatakse eespooltoodud võrrand ioonide näol järgmiselt:

$$Zn + 2H^{\cdot} + 2Cl' = Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + H_2$$

või koondades temas muutumata püsivad osised:

$$\mathbf{Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2}$$

Nõnda muutuvad neutraalsed tsingi aatomid ioonideks, vesinik-ioonid aga neutraalseteks aatomiteks (mis kohe ühinevad molekulideks). On ilmne, et *protsess viib elektronide üleandmisele* tsingi aatomilt vesinik-ioonidele. Viimane võrrand näitab, et reaktsioon ei olene katseks võetud happe negatiivse iooni loomusest, vaid ainult $H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsioonist ja metalli loomusest.

***Katse 16.*** *Reaktsiooni kiiruse olenevus happe dissotsiatsiooniastmest.* Olenevus esimesest ülalnäidatud tegurist ilmneb ühe ja sama metalli (näiteks tsingi) erinevas reageerimise energias mitmesuguste hapetega ja nende mitmesuguste kontsentratsioonide puhul; on ju ilmne, et reaktsiooni kiirus on seda suurem, mida suurem on vesinik-ioonide kontsentratsioon. Kahte katseklaasi, mis sisaldavad 1/10 *n* HCl- ja $CH_3COOH$-lahust, visatakse kaks võimalikult ühesuurust tsingitükikest. Vesiniku eraldumise energilisuse järgi jälgitavaid reaktsiooni kiirusi tuleb võrrelda mõlemate hapete dissotsiatsiooniastmetega.

***Katse 17.*** *Reaktsiooni kiiruse olenevus lahjendusest.* Mitmesse katseklaasi valatakse poolest saadik soolhapet: esimesse kontsentreeritut, üle-

jäänuisse — veega 2-, 10- ja 50-kordselt lahjendatut. Samaaegselt pannakse igasse katseklaasi võimalikult ühesuurused tsingitükikesed ja võrreldakse reaktsiooni kiirusi erineva kontsentratsiooniga lahustes.

*Katse 18.* Tugeva happe nõrgaga asendamise mõju. Kui mõne tugeva happe lahusele lisada nõrga happe soola, siis tõrjub tugev hape nõrga välja ja tulemusena väheneb vastavalt vesinik-ioonide kontsentratsioon. Kahte katseklaasi valatakse 10 ml 2/1 *n* soolhapet ja visatakse kummassegi ühesuurune tsingitükike. Kui mõlemas katseklaasis algab ühtlane vesiniku eraldumine, valatakse ühte 10 ml 2/1 *n* $CH_3COONa$-lahust, teise aga (sama ruumala säilitamiseks) 10 ml vett. Kui soolhape on asendatud äädikhappega, hakkab reaktsioon esimeses katseklaasis toimuma märksa vähema intensiivsusega.

*Katse 19.* Nõrga happe soola mõju. Kolme katseklaasi valatakse igasse 10 ml 2/1 *n* äädikhappelahust ja lisatakse siis esimesse 5 ml 2/1 *n* $CH_3COONa$-lahust, teise 5 ml 2/1 *n* NaCl-lahust ja kolmandasse 5 ml vett. Pärast iga katseklaasi sisaldise segamist visatakse igasse nendest ühesuurused tsingitükikesed. Et vastavalt massitoimeseadusele avaldab äädikhappe dissotsiatsiooniastmele mõju ainult äädikhappe enese sool, siis toimub reaktsioon esimeses katseklaasis märksa aeglasemalt kui kahes teises.

Kuna vesinik-ioonide kontsentratsioon põhjustab ühe või teise kiiruse käsitletavale reaktsioonile, on teine tegur — metalli keemiline loomus — reaktsiooni tekkimise võimaluse määrajaks. Tõeliselt võib elektronide üleminek vesinik-ioonidele toimuda ainult sel juhul, kui metalli aatom need elektronid võrdlemisi kergesti loovutab. Seepärast ei tõrju hapetega reageerimisel vesinikku välja mitte kõik metallid, vaid ainult need, mis osutuvad keemiliselt küllalt aktiivseks. Nii tõrjuvad näiteks tsink ja raud vesinikku hapetest välja, Cu, Hg, Ag aga mitte.

Veel näitlikumalt kui hapetega reageerimise järgi on võimalik hinnata metallide võrreldavat aktiivsust (s. t. kergust, millega nad loovutavad elektrone), jälgides neid reaktsioone, milledega ühed metallid teisi nende soolade lahustest välja tõrjuvad. Seejuures toimuv keemiline protsess seisneb samuti ühelt elemendilt elektronide üleandmises teisele, mis on näha näiteks järgmistest võrranditest:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$
$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot} + SO_4'' + Cu$$
$$\mathbf{Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu}$$

Toodud reas metallides: Zn, Fe, Cu, Hg, Ag tõrjub iga eelmine järgmise välja tema sooladest, vastupidist väljatõrjumist aga ei ilmne. See näitab, et elektronide sideme tugevus aatomis suureneb Zn-st Ag-ni.

*Katse 20.* Raua väljatõrjumine tsingiga. Kergelt väävelhappega hapustatud $FeSO_4$-lahusesse visatakse tsingitükikesi. $Fe^{\cdot\cdot}$-ioonidele omane kahvaturoheline värvus kaob järk-järgult, sest et reaktsiooni $Zn + Fe^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Fe$

järgi tekivad värvusetud $Zn^{\cdot\cdot}$-ioonid, raud aga sadestub põhja (ja tsingitükikestele) musta pulbrina. Metallilise raua lisamisel $ZnSO_4$-lahusesse pole mingisugust reaktsiooni märgata.

*Katse 21.* Vase väljatõrjumine rauaga. $CuSO_4$-lahusesse heidetakse natuke rauapuru. $Cu^{\cdot\cdot}$-ioonide sinine värvus asendub järk-järgult kahvaturohelise $Fe^{\cdot\cdot}$-ioonide värvusega, vask aga sadestub tumepruuni sademe näol. Katset on võimalik sel teel natuke teisendada, et $CuSO_4$-lahusesse pistetakse (lühikeseks ajaks) hästi puhastatud pinnaga raudnuga. Sel juhul kattub raud õhukese metallilise vasekihiga, mis on niivõrd vastupidav, et ei tule ära ka siis, kui nuga hõõrutakse käterätikuga. Iseenesest mõista tõrjub tsink vase veel energilisemalt välja kui raud.

*Katse 22.* Elavhõbeda väljatõrjumine vasega. Hästi puhastatud vaskplaadike (võib olla vaskraha) sisestatakse mõneks minutiks $HgCl_2$- (sublimaadi-) lahusesse, pestakse siis hästi veega ja pühitakse pehme lapiga kuivaks. Plaadike omandab seejuures hõbedase värvuse, mis on tingitud tema pinnale eraldunud elavhõbedakihist. Eriliselt tõhus tulemus saadakse hariliku (Cu + Zn) mündiga. Kui plaadike kauemaks ajaks lahusesse jätta, värvub vedelik aegamisi siniseks, vase pinnale aga sadestuvad üsna suured elavhõbedatilgakesed. Katset tehes tuleb silmas pidada, et sublimaat on väga mürgine. Paralleelselt on kasulik veenduda (visates tükikese Cu HCl-lahusesse), et vask ei tõrju vesinikku välja.

*Katse 23.* Hõbeda väljatõrjumine elavhõbedaga. Kange $AgNO_3$-lahusega katseklaasi lastakse väike tilk elavhõbedat. Mõne aja pärast tekivad katseklaasi põhja ilusad metallilise hõbeda kristallide kobarad (täpsemalt — tema suland elavhõbedaga). Samal ajal siirdub ekvivalentne hulk elavhõbedat lahusesse.

On kerge aru saada, et sellega ja eelmistega sarnanevaid katseid võidi alkeemikute ajastul arvestada kui ümberlükkamatuid tõestusi elementide muundumise võimalustest lihtsate keemiliste operatsioonide teel.

Arvestades, et ka üksikute metalloidide aatomid ja ioonid omavad erineva tugevusega elektronsidemeid, võivad väljatõrjereaktsioonid toimuda samuti nendegi puhul. Nii näiteks seob kloor elektrone tugevamini kui jood. Seepärast siirdub kloori aatomi reageerimisel jood-iooniga elektron viimaselt kloorile:

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$$
$$2K^{\cdot} + 2J' + Cl_2 = 2K^{\cdot} + 2Cl' + J_2$$
$$2J' + Cl_2 = 2Cl' + J_2$$

Et metalloidi aktiivsust määratakse selle järgi, kui energiliselt ühendab aatom oma elektrone, me ütleme, et aktiivsemad metalloidid tõrjuvad vähem-aktiivseid nende sooladest välja. Selle nähtusega tuleb ometi võrdlemisi harva kokku puutuda, sest siin toimuvad mitmesugused komplitseeritumad reaktsioonid mitu korda sagedamini kui lihtne väljatõrjumine.

*Katse 24.* Joodi väljatõrjumine klooriga. Värvuseta KJ-lahusesse lisatakse samuti värvusetut kloori lahust vees („kloorvett"). Vedelik värvub joodi eraldumise tagajärjel kohe tumepruuniks.

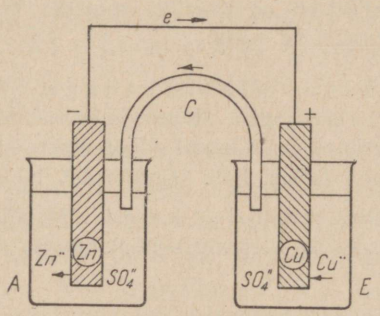
**§ 4. Keemia ja elektrivool.** Nagu eelmises paragrahvis selgitatud, põhineb ühe metalli teise poolt väljatõrjumise olemus esimese metalli aatomi elektronide üleandmisel teisele ioonile. Nii oleme vase reageerimisel tsingiga saanud:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu$$

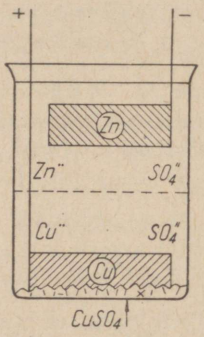
või, kui see protsess jaotada kaheks staadiumiks:

$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$
$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus = Cu$$

On ilmne, et kui õnnestuks teostada elektronide üleandmist mitte otseselt, vaid metalljuhtme kaudu, siis jookseks viimast mööda tsingilt vase suunas elektronide vool, s. t. elektrivool.




Joon. 117. Väljatõrjereaktsiooni teel elektrivoolu saamise skeem.




Joon. 118. Daniell'i elemendi lihtsaim konstruktsioon.

Joonisel 117 on näidatud seadeldise skeem, mis võimaldab sellist elektronide üleandmist juhtme kaudu. Nõu *A* ja mõlemaid nõusid ühendav toru *C* on täidetud $ZnSO_4$-lahusega, nõu *B* — $CuSO_4$-lahusega. Esimesse neist on paigutatud tsinkplaat, teise — vaskplaat. Kui nüüd mõlemad plaadid ühendada juhtmega *e*, siis kulgeb mööda seda noolega näidatud suunas elektrivool.

Voolu tekkimise protsess on järgmine: Tsinkplaadi pinnalt siirdub mingi arv aatomeid lahusesse positiivselt laetud $Zn^{\cdot\cdot}$-ioonide näol, oma elektronid plaadile jättes ning nendega teda negatiivselt laadides. Sel teel kogunenud elektronid kulgevad juhet mööda vaskplaadikesele, mil-

lega kokkupuutuvad $Cu''$-ioonid neid vastu võtavad; seejuures tühjenevad ioonid laengust, moodustades uue kihi metallilist vaske. Samal ajal läheb vastav osa negatiivselt laetud $SO_4''$-ioone toru *C* kaudu nõust *B* nõusse *A*. Protsess kestab katkematult seni, kuni on kulutatud kas kõik metalliline Zn või kõik $Cu''$-ioonid. Nõnda saadakse käesolevas seadeldises keemilise reaktsiooni arvel elektrivool.

1) Tegelikult võib seadeldist elektrivoolu saamiseks reaktsiooni $Zn + Cu'' = Zn'' + Cu$ järgi (nn. Daniell'i element) kergesti koostada, paigutades nõu põhjale (joon. 118) vaskplaadi ja $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kristallid, mis on kaetud küllastatud $CuSO_4$-lahusega, mille peale ettevaatlikult valatakse lahjendatud $ZnSO_4$-lahust ja kinnitatakse tsinkplaat. Nõu rahulikul seismisel segunevad mõlemad lahused difusiooni arvel vaid väga aeglaselt ja tsink jääb eraldatuks $Cu''$-ioonist, mis tingibki elemendi töötamisvõimaluse positiivse ja negatiivse pooluse ühendamisel juhtmega.

2) Eelvaadeldud juhul saadi elektrivool väljatõrjereaktsiooni arvel. Tema allikaks võivad vastavatel tingimustel olla ka mõned teised keemilised protsessid. Kui näiteks joonisel 117 kujutatud seadeldises täita mõlemad nõud ja ühendav toru kange HCl-ga, asendada tsink- ja vaskplaat plaatinaplaadiga ja lasta ühe ümber nendest (*A*) gaasilise vesiniku vool, teise (*B*) ümber aga kloori vool, siis läheb ka juhet mööda samuti elektrivool *A*-st *B* suunas. Tema tekkimine on antud juhul tingitud järgmistest protsessidest:

$$A \quad H_2 = 2H' + 2\ominus \qquad B \quad Cl_2 + 2\ominus = 2Cl'$$

Tekkinud vesinik-ioonid liiguvad ühendustoru *C* kaudu *A*-st *B*-sse, kloor-ioonid — vastupidi. Nõnda saadakse antud juhul vool liitumisreaktsiooni $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ arvel.

3) Elektronsideme mitteühtlase tugevuse tõttu mitmesugustes metallides siirdub osa elektrone metallide tiheda kontakti puhul ühelt metallilt teisele. Sellise ülemineku tulemusena laetakse üks kokkupuutuvatest metallidest positiivselt, teine negatiivselt ja nende vahel korraldub mingisugune (väga väike) potentsiaalide vahe. Erijuhul omandab paaris Zn — Cu esimene nendest metallidest liialise positiivse, teine — liialise negatiivse laengu.

4) Kui tükike tsinki viia kokkupuutesse mingisuguse vasesoola lahusega, siis sadestuvad tema pinnale kohe metallilise Cu osakesed. Kui selline „vasetatud" tsink lastakse mingisuguse happe lahusesse, siis reageerib ta sellega palju energilisemalt kui puhas. See seletub sellega, et tekkinud galvaaniline paar Zn — Cu töötab Daniell'i elemendi sarnaselt: elektronid lähevad Zn-lt üle Cu-le ja sealt lahuses olevatele vesinik-ioonidele (joon. 119). Seetõttu eraldub gaasiline vesinik mitte tsingil enesel, vaid vasel ja ei takista edaspidist $Zn''$-ioonide üleminekut lahusesse. Sama leiab alati aset hapete toimel metallisse, mis on kontaktis teise, vähem-aktiivse metalliga. Säärase kontakti puudumine tingib erijuhtudel keemiliselt puhta tsingi reaktsioonide aegluse hapetega, võrreldes harilikuga (mis sisaldab vähem-aktiivsete metallide lisandeid).

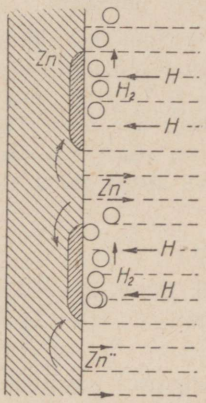
***Katse 25.*** Galvaaniline paar: Zn — Cu. Ühte kahest katseklaasist, mis sisaldavad keemiliselt puhta väävelhappe lahjendatud lahust, lisatakse 2—3 tilka $CuSO_4$-lahust ja visatakse siis mõlemasse katseklaasi umbes ühesuurune võimalikult

puhta tsingi tükike. Vaadeldes vesiniku eraldumise energilisust ühel ja teisel juhul, on kerge jälgida „vasetaja" mõju tsingi lahustumise kiirusele.

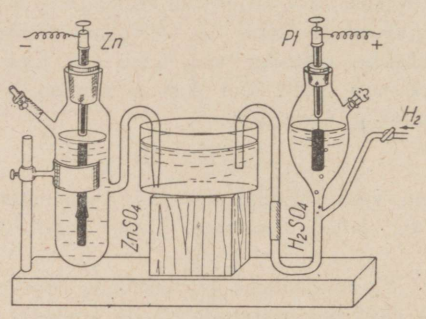
Küllaldaselt puhta tsingi puudumisel võib teda asendada tinaga (Sn). Sel juhul tuleb $H_2SO_4$ asemel katse jaoks kasutada lahjendatud soolhapet.

***Katse 26.*** Metallide kontakti mõju lahustumisele. Joonisel 119 skemaatiliselt näidatud kujutluste tõelisust saab vahetult tõestada allpool esitatava katsega.

Keemiliselt puhta väävelhappe lahjendatud lahusega nõusse asetatakse tükike väga puhast tsinki. Vesiniku eraldumist ei ole seejuures peaaegu sugugi märgata. Tarvitseb aga happesse lasta plaatinatraat ja temaga puudutada tsinki — ja sedamaid hakkab tsink üle minema lahusesse, kusjuures vesinik eraldub plaatina pinnale. Kontakti katkestamisel mõlemate metallide vahel lakkab reaktsioon uuesti peaaegu täiesti.




Joon. 119. Galvaanilise paari tegevuse skeem.




Joon. 120. Tsingi elektroodipotentsiaali määramine.

Paari Zn — Cu juhtum ei osutu aga erandiks. Vastavalt valides tingimused joonisel 117 kujutatud seadeldises, on võimalik saada elektrivoolu iga teisegi väljatõrjereaktsiooni puhul. See näitab, et üldse iga metall omab teatava tendentsi üleminekuks lahusesse positiivselt laetud ioonide näol.

Tsingi puhul on see tendents küllalt suur, vase puhul aga märksa väiksem. Ja kuigi siis mõlemate plaadikeste ümber aset leiavad analoogilised tasakaalud:

$$A\ \mathrm{Zn} \rightleftarrows \mathrm{Zn}^{\cdot\cdot} + 2\ominus \text{ ja } B\ \mathrm{Cu} \rightleftarrows \mathrm{Cu}^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

läheb vool (s. o. elektronide voolus) ometi tsingilt vasele, aga mitte vastupidi. Täpselt samuti läheb mõne teise paari metallide vool aktiivsemalt alati vähem-aktiivsele. Järelikult laadub aktiivsemast metallist plaat negatiivselt, vähem-aktiivsest aga — positiivselt.

On ilmne, et mida suurem on mõlema käsitletava metalli tendentside vahe ioonide näol lahusesse üleminekuks, seda intensiivsemalt toimub kummagi metalli elektronide üleandmine ühelt teisele, s. o. seda suurem on p i n g e voolul, mis saadakse nende antud paari puhul. Nõnda on võimalik, iga plaadi laengu märki teades ja voolu pinget ära mõõtes, hinnata mitmesuguste metallide võrreldavat aktiivsust (lahustega reageerimisel) ja asetada neid selle omaduse järgi nn. p i n g e r i t t a. See rida omab üldjoontes järgmise kuju:

...K... Ca... Mg... Zn... Fe... Sn... **H**... Cu... Hg... Ag... Au...

Allpool tuuakse nende tähtsamate üldjuhendite loetelu, mida pingerida võib anda mitmesuguste keemiliste küsimuste otsustamiseks.

1) Iga metall tõrjub sooladest välja kõik teised, mis asetsevad pingereas temast paremal.

2) Kõik metallid, mis asetsevad pingereas vesinikust vasakul, tõrjuvad ta hapetest välja, paremal asetsevad aga ei tõrju.

3) Mida kaugemal teineteisest asetsevad kaks antud metalli, seda suurema pinge annab nendest ehitatud elektrielement.

5) Kui kujutleda omaette joonisel 117 toodud seadeldise ühte poolt, näiteks nõu *A*, siis korraldub seal, kus elektrood (tsinkplaat) kokku puutub $ZnSO_4$-lahusega, teatav tasakaal tsingi aatomite ja ioonide vahel: $Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$. Positiivsed ioonid leiduvad lahuses, elektronid aga plaadil. Seetõttu omab lahus positiivse, ent elektrood negatiivse laengu ja nende vahel tekib teatav p o t e n t s i a a l i d e v a h e. Täielikult samasugune nähtus leiab aset ka omaette tarvitatavas nõus *B*, ainult selle vahega, et potentsiaalide vahe suurus on erinev. On ilmne, et kui korda läheks teda mõõta, siis seega olekski k v a n t i t a t i i v s e l t iseloomustatud ühe või teise metalli tendents üleminekuks lahusesse ioonide näol.

Kahjuks ei ole praeguse ajani olemas küllaldaselt läbitöötatud meetodeid nende potentsiaalide vahede otseseks mõõtmiseks. Seepärast tuleb arv-andmete saamiseks tarvitada kaudset teed, mis on rajatud sellele, et elemendi arendatav üldpinge on võrdne kõikide temas olevate potentsiaalivahede algebralise summaga.

Kui $H^{\cdot}$ sisaldavasse (näiteks $H_2SO_4$-) lahusesse paigutada plaatinaelektrood ja temast gaasilist vesinikku läbi lasta, siis katab see osaliselt plaatina ja sellise v e s i n i k e l e k t r o o d i pinnal tekib teatav tasakaal vesiniku ioonide ja molekulide vahel: $H_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2\ominus$. Arvates potentsiaalide vahe vesinikelektroodi ja happelahuse vahel t i n g i m i s i võrdseks nulliga ja kombineerides seda elektroodi näiteks tsinkelektroodiga (joon. 120), leiame, et potentsiaalide vahe tsingi ja tema soola vahel (tsingi e l e k t r o o d i p o t e n t s i a a l) võrdub otseselt pingega, mille annab selline element. Samasugusel viisil võib määrata ka teiste metallide suhtelisi elektroodipotentsiaale. Uuritava elektroodi laeng on aktiivsete metallide puhul negatiivne, vesinikust vähem aktiivsete puhul aga positiivne. Järgnevas tabelis on esitatud andmed metallisoolade m o l a a r s e t e lahuste kohta harilikul tempera-

tuuril ja üheatmosfäärilisel vesiniku rõhul. Ühe või teise nimetatud tingimuse muutumisel muutuvad ka elektroodipotentsiaalid, sest et tasakaalud $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \ominus$ ja $H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2\ominus$ vastavalt nihkuvad.

Mõningate metallide elektroodipotentsiaalid.

| Metall | Ioon | Volt | Metall | Ioon | Volt |
|---|---|---|---|---|---|
| K | $K^{\cdot}$ | — 2,92 | $H_2$ | $2H^{\cdot}$ | ± 0,00 |
| Ca | $Ca^{\cdot\cdot}$ | — 2,76 | Cu | $Cu^{\cdot\cdot}$ | + 0,35 |
| Mg | $Mg^{\cdot\cdot}$ | — 1,55 | Hg | $Hg^{\cdot}$ | + 0,79 |
| Zn | $Zn^{\cdot\cdot}$ | — 0,76 | Ag | $Ag^{\cdot}$ | + 0,81 |
| Fe | $Fe^{\cdot\cdot}$ | — 0,44 | Au | $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ | + 1,38 |
| Sn | $Sn^{\cdot\cdot}$ | — 0,14 | | | |

Teades metallide elektroodipotentsiaale, on võimalik arvutada antud paarist valmistatud elemendi elektromotoorset jõudu (pinget). Selleks on tarvis positiivse elektroodi potentsiaalist lahutada negatiivse potentsiaal. Näiteks paari Zn — Cu jaoks saame: $E = + 0{,}35 - (- 0{,}76) = 1{,}11$ V, paari Mg — Sn jaoks: $E = - 0{,}14 - (- 1{,}55) = 1{,}39$ V jne.

6) Pingerida ei saa muidugi võtta kui metallide omaduste absoluutset iseloomustust, mis oleks kehtiv kõikidel juhtudel ja kõikides tingimustes. Isegi soolade normaallahustele rakendatavad tema poolt antavad juhendid erinevad vahel tegelikkusest. Nii näiteks asetseb Ag vesinikust paremal ja tavaliselt ei tõrju ta viimast tõeliselt välja. Joodvesinikhappe puhul aga tõrjutakse vesinik hõbedaga ometi välja. Antud juhul on erand tingitud erilistest omadustest: tekkiv hõbedasool ei ole tegelikult lahustuv. Kuna tasakaal $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \ominus$ nihkub harilikult paremale ainult sel põhjusel, et elektronid seonduvad vesinik-ioonidega, nihkub ta Ag ja HJ puhul samas suunas lahusest ka Ag-ioonide äraviimise tõttu, kusjuures tekib peaaegu lahustamatu AgJ. Lõpptulemusena toimub reaktsioon $2Ag + 2HJ = 2AgJ + H_2$, mis viib tegelikult vesiniku väljatõrjumisele hõbedaga. Nõnda siis, kui hakkaksime metalli asendit pingereas määrama reaktsiooni abil HJ-ga, jääks hõbe vesinikust vasakule. Teine näide: kui Fe ja happe lahuse vaheline reaktsioon toimub kinnises nõus, siis teostub vesiniku väljatõrjumise protsess ainult niikaua, kuni $H_2$ rõhk saavutab u. 570 at ja pärast seda lakkab. Sellele vaatamata, et pingerida omab suhtelise iseloomu ja üksikud erandid, on ta praktiliselt ometi väga tähtis, sest ta võimaldab valdava enamiku juhtude puhul õigesti orienteeruda selles, kuidas reageerib metall ühe või teise elektrolüüdi vesilahusega.

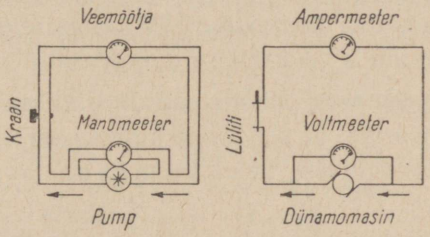
7) Metalloidide jaoks ei ole pingerida nii täielikult üles seatud kui metallide puhul, sest reaktsioonid metalloididest valmistatud elektroodidega toimuvad harilikult märksa komplitseeritumalt. Allpool toodavas mõningate negatiivsete ioonide võrdluses hoiavad nad elektroni seda tugevamini kinni, mida rohkem paremal nad asetsevad reas $\ldots S'' \ldots J' \ldots Br' \ldots Cl' \ldots F'$. Tabelis näidatud elektroodipotentsiaalide väärtused on antud vastavate ioonide molaarlahuste kohta.

Mõningate metalloidide elektroodipotentsiaalid.

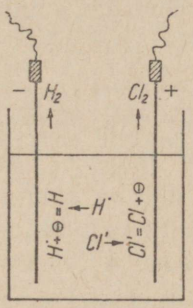
| Ioon | $S''$ | $J'$ | $Br'$ | $Cl'$ | $F'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Metalloid | S tahke | $J_2$ tahke | $Br_2$ gaas | $Cl_2$ gaas | $F_2$ gaas |
| Volt | — 0,55 | +0,58 | +1,08 | +1,36 | +2,85 |

Elektrivoolu saamine mitmesuguse konstruktsiooniga elementides keemiliste reaktsioonide arvel on praktikas laialt levinud. Ometi kasutatakse selleks otstarbeks veel sagedamini dünamomasinaid, mis kujutavad enestest otsekui pumpi elektronide pumpamiseks ühest võrgu osast teise.

Elektrivooluks nimetataval elektronide voolusel on üldse palju analoogilist veevooluga, nagu see nähtub vee- ja elektrisüsteemi võrdlusskeemidest (joon. 121). Pumpa meenutavalt pumpab dünamomasin elektrone ühest süsteemi osast teise. Voolu pinget (mis on analoogiline vee rõhule) mõõdetakse voltmeetriga, voolava elektri hulka (mis meenutab jooksva vee hulka) — ampermeetriga, veesüsteemi kraani osa etendab lüliti.




Joon. 121. Vee- ja elektrisüsteemi analoogia.




Joon. 122. Elektrolüüsi skeem.

8) Elektrivoolu pinget mõõdetakse voltides. Selle ühiku suurusest on võimalik mingit kujutlust luua, kui arvesse võtta, et valgustusvõrgus on pinge suurus harilikult u. 220 volti. Elektrihulga ühikuna on tehnikas tarvitusel kulon (ligikaudu $6.25 \cdot 10^{19}$ elektronilaengut). Kui läbi juhtme läheb üks kulon sekundis, siis öeldakse, et voolu tugevus on võrdne 1 ampriga. Pinge ja voolu tugevus on elektrienergia intensiivsuse ja mahu teguriteks. Nende korrutis määrab voolu võimsuse (töövõime) ja seda mõõdetakse vattides. Voltide arv, korrutatud amprite arvuga, on võrdne vattide arvuga. Seepärast laseb näiteks 50-vatine elektrilamp 100-voldise pinge puhul enesest voolu läbi $^1/_2$ ampri tugevusega.

Kui elektrivoolu ahelikku lülitada nõu mingi elektrolüüdi, näiteks HCl lahusega, siis toimub nähtus, mida nimetatakse elektrolüüsiks (vt. joon. 122). Vooluallika töö tagajärjel pumbatakse elektronid positiivselt pooluselt (anoodilt) negatiivsele (katoodile). Seejuures tekib

anoodil elektronide vajak, katoodil — nende liig. Lahuses olevaid $Cl'$-ioone tõukab negatiivne poolus eemale ja positiivne tõmbab enda poole, $H'$-ioone — vastupidi. Seega liiguvad esimesed anoodile, teised katoodile. Seoses sellega nimetatakse negatiivselt laetud ioone harilikult a n i o o n i d e k s (anoodile liikuvaiks), positiivselt laetuid — k a t i o o n i d e k s (katoodile liikuvaiks).

Et vooluallikas p u m p a b elektrone anoodilt v ä l j a, võetakse anoodile lähenevalt $Cl'$-ioonilt liialine elektron ära. Seetõttu muutub $Cl'$-ioon neutraalseks aatomiks. Kaks säärast aatomit ühinevad pärast seda molekuliks ja eralduvad gaasilise kloori kujul. Samal ajal loovutab elektronide l i i g a sisaldav katood lähenevale $H'$-ioonile elektroni ja muudab ta neutraalseks vesiniku aatomiks. Kaks neutraalset aatomit moodustavad molekuli $H_2$, ja gaasiline vesinik lendub nõust.

Seega toimuvad elektrivoolu kulgemisel läbi elektrolüüdilahust sisaldava nõu pooluste juures järgmised nähtused.

A n o o d i l: anioonide muundumine neutraalseteks aatomiteks (või aatomite gruppideks) ühes elektronide ä r a a n d m i s e g a poolusele.

K a t o o d i l: katioonide muundumine neutraalseteks aatomiteks (või aatomite gruppideks) ühes elektronide s a a m i s e g a pooluselt.

On ilmne, et üks või teine muundumine lakkab ainult siis, kui kogu elektrolüüt on kulutatud. Ühtlasi on selge, et elektrolüüsiprotsessi olemus seisneb k e e m i l i s t e r e a k t s i o o n i d e t e o s t u m i s e s e l e k t r i v o o l u a r v e l.

Kui eelmist näidet veidi teisendada, võttes HCl asemel mingi metalli soola, näiteks $CuCl_2$, siis jääb protsess anoodi juures samaks, kuna aga katoodil ei eraldu enam vesinikku, vaid metallilist vaske. Kui vastavalt valida tingimused (voolu tugevus, lahuse koostis jne.), siis on võimalik saavutada seda, et vask sadestub ühtlase tiheda kihina. Sellist metalli eraldamist katoodile kasutatakse laialt tehnikas, näiteks mitmesuguste esemete (teemasinate jne.) nikeldamisel.

***Katse 27.*** $CuCl_2$ e l e k t r o l ü ü s. Vooluallikaks on kõige kohasem kasutada kolmest järjestikku ühendatud akumulaatorist koosnevat patareid. Nende puudumisel võib tarvitada võrgu alalisvoolu, reostaadi abil nõrgendades tema pinget 5—6 voldini. Elektroodidena võib kasutada kaarlampide sütt; küttejuhe kinnitatakse nende külge traadiga. Elektrolüüdiks tarvitatakse 5%-list $CuCl_2$-lahust. Elektroodid lastakse lahusesse ja hoitakse seal mõni minut. Seejuures eraldub katoodil metallilise vase kiht, vedelik aga omab tugeva kloorilõhna.

Olenevalt ühe või teise elemendi keemilisest aktiivsusest toimub nende üleminek aatomaarsest olekust ioonilisse, nagu juba eespool näidatud,

erineva energilisusega. Järelikult ka vastupidi — mitmesuguste ioonide neutraalseteks aatomiteks muutumiseks tarvilikud elektrivoolu pinged peavad olema erinevad. Tõepoolest, mida vasemal asetseb metall pingereas, seda raskem on teda elektrolüüsiga lahusest eraldada.

Pingete erinevusele, mis on tarvilikud üksikute metallide sadestamiseks, on rajatud ka mõned nende eraldamise tähtsad meetodid. Kui näiteks omame lahusena Zn- ja Cu-soolade segu, siis võime, vastavalt reguleerides pinget, saavutada seda, et kõik vask sadestub tegelikult elektroodile, tsink aga jääb lahusesse.

Natuke erinevalt toimub protsess, kui $CuCl_2$ elektrolüüs teostatakse vaskanoodiga. Eralduv kloor seejuures ei lendu, vaid reageerib anoodi materjaliga, uuesti moodustades $CuCl_2$. Sellised *sekundaarsed reaktsioonid elektroodidel* etendavad sagedasti suurt osa tehnikas, sest et nende tõttu osutuvad võimalikuks paljud praktiliselt tähtsad protsessid mitmesuguste ainete saamiseks. Kõnealusel juhul tarvitatakse elektrolüüsi vase üleviimiseks anoodilt katoodile. Sel on suur tehniline tähtsus, sest ta võimaldab elektrolüüsi abil vase puhastamist (vastavates tingimustes jäävad lisandid lahusesse või sadestuvad põhja). Nikeldamisel tehakse ka anood niklist, mille tõttu $Ni^{\cdot\cdot}$ kontsentratsioon lahuses jääb kogu aeg püsivaks. Viimane asjaolu on tähtsaks tingimuseks ühtlase tiheda metallikihi saamisel nikeldataval esemel.

*Katse 28.* *Metalli ülekanne elektrolüüsimisel.* Katse sooritatakse analoogiliselt eelmisele. Katoodiks võetakse süsi (või plaatina), anoodiks — vask. Katse näitlikkuse saavutamiseks on sobiv elektrolüüdiks võtta mitte vasesoolalahus, vaid $H_2SO_4$(1 : 5). Esialgu toimub katoodil vesiniku eraldumine, anoodil vase lahustumine. Oma ioonide küllaldase kontsentratsiooni saavutamiseni katoodil (lahuse segunemisel) hakkab vask katoodile eralduma, samaaegselt jätkates lahustumist anoodil.

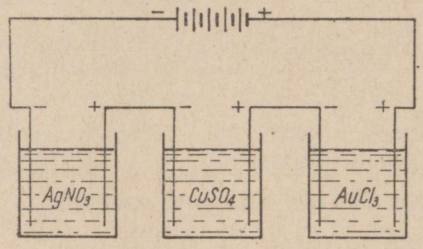
9) Minimaalne vajalik pinge antud soola lagunemiseks elektrolüüsi teel (nn. *lagunemispotentsiaal*) leitakse sel teel, et aniooni elektroodipotentsiaalist lahutatakse katioonile vastav suurus. Nii näiteks on tsinkkloriidi lagunemispotentsiaal (tema normaallahuses) $Z = 1{,}36 - (-0{,}76) = 2{,}12$ volti, $CuCl_2$ jaoks aga $Z = 1{,}36 - (+0{,}35) = 1{,}01$ volti. Siit nähtub, et esialgu peab soolade segu lahusest eralduma nimelt vask ja alles pärast tema sadestumist tsink. Et aga elektroodipotentsiaal oluliselt muutub lahuse kontsentratsiooni muutumisega vastava iooni suhtes, siis võib aktiivsema metalli eraldumine, üldiselt öeldes, alata juba enne vähem-aktiivse täielikku sadestumist.

10) Et vee enese lagunemispotentsiaal on madalam kui paljudel elektrolüütidel, siis niisuguse soola nagu näiteks $Na_2SO_4$ elektrolüüsimisel eraldub katoodil vesinik (vee $H^{\cdot}$-ioonide arvel), anoodil aga hapnik (skeemi $2OH' = H_2O + O + 2\ominus$ järgi). Lõpptulemusena rikastub katoodruum $Na^{\cdot}$- ja $OH'$-ioonidega, anoodruum aga $SO_4''$- ja $H^{\cdot}$-ioonidega. Teisiti öeldes, esimesse neist koguneb vaba leelis, teise — hape.

Sellel põhineb erijuhtudel praktiliselt väga laialdaselt tarvitatav moodus alalisvooluahelikus pooluseid määrata paberitükikese abil, mis on läbi immutatud samasuguse soola ja fenoolftaleiiniga. Kui säärane paberitükike veega märjaks teha ja mõningal kaugusel teineteisest tema juurde viia juhtmete otsad, siis ilmub selle otsa ümber, mis on katoodiks, elektrolüüsimisel tekkiva leelise ja fenoolftaleiini reageerimise tulemusena lillakaspunane laik.

***Katse 29.*** $Na_2SO_4$-lahuse elektrolüüs. Hofmanni aparaati valatakse natuke $Na_2SO_4$-lahust, mis on segatud neutraalse (lilla) lakmuslahusega. Aparaadist 1—2 minuti kestel elektri alalisvoolu läbilaskmisel muutub vedelik katoodil siniseks ja anoodil punaseks, mis ongi pooluste juures vastavalt leelise ja happe tekkimise tunnuseks.

Niisiis on üksikute ioonide muutmiseks neutraalseteks aatomiteks tarvilik mitmesugune voolu pinge, mille suurus oleneb käsitletava elemendi keemilisest iseloomust. Palju lihtsamad on vahekorrad, mis määravad elektrolüüsimisel kulutatava elektrihulga. Iga ühevalentne ioon, üks-




Joon. 123. Illustratsioon Faraday seadusele.

kõik missuguse keemilise iseloomuga, saab või annab seejuures ära ühe elektroni, kahevalentne — kaks elektroni jne. Järelikult on ühe gramm-iooni eraldamiseks iga ühevalentse elemendi puhul tarvis kulutada ühepalju elektrit, kahevalentse gramm-iooni jaoks — kaks korda rohkem jne. Vahekord muutub veel üldisemaks, kui üle minna ekvivalentkaalude juurde, sest sel juhul langevad ära ka erinevused, mis on seotud ioonide valentsiga. Kõikide elektrolüütide jaoks kehtib **Faraday seadus** (1834. a.): *võrdsed hulgad mitmesugustest elektrolüütide lahustest läbivoolavat elektrit eraldavad ekvivalentsed kaalulised hulgad ioone. Seejuures eraldavad 96 500 kulonit (26,8 ampertundi) ühe gramm-ekvivalendi igasugust iooni.* Faraday seadust on väga kohane tarvitada mitmesugusteks arvutusteks, mis on seotud elektrolüüsiga.

***Näide.*** Oletame, et joonisel 123 näidatud lahuseid läbib 10 minuti kestel 5-amprine vool. On tarvis määrata, kui palju sadestub selle aja jooksul katoodidele Ag, Cu ja Au. Et 1-amprine voolutugevus vastab ühe

kuloni läbiminekule sekundis, siis kogu katseaja kohta läbis lahuse $5 \cdot 60 \cdot 10 = 3000$ kulonit. Järelikult eraldub

$$\text{Ag}: \frac{107{,}9 \cdot 3\,000}{1 \cdot 96\,500} = 3{,}36 \text{ g} \qquad \text{Cu}: \frac{63{,}6 \cdot 3\,000}{2 \cdot 96\,500} = 0{,}99 \text{ g} \qquad \text{Au}: \frac{197{,}2 \cdot 3\,000}{3 \cdot 96\,500} = 2{,}04 \text{ g}$$

11) On ilmne, et Faraday seadus annab väga sobiva meetodi *ekvivalentide* määramiseks: on tarvis ainult teada elemendi kaalulist suurust, mis eraldub teatava elektrihulgaga.

*Näide.* Oletame, et kadmiumisoolalahust läbib 15 minuti jooksul 10 ampri tugevune vool ja seejuures eraldub 5,24 g metallilist kadmiumi. Millega võrdub tema ekvivalent? Faraday seaduse põhjal saame:

$$E = \frac{5{,}24 \cdot 96\,500}{15 \cdot 60 \cdot 10} = 56{,}2$$

12) Kui Millikan'i katsetest (III, § 2, 1) on teada, et elektroni laeng on võrdne $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ absoluutse elektrostaatilise ühikuga ehk $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ kuloniga, siis on võimalik katseliselt püstitatud Faraday seaduse alusel kergesti arvutada Avogadro arvu:

$$\frac{96\,500}{1{,}60 \cdot 10^{-19}} = 6{,}03 \cdot 10^{23}$$

Nimelt sel teel leitigi selle arvu täpseim suurus.

Pärast elektrolüüsi tundmaõppimist saab mõistetavaks lahuste *elektrijuhtivuse* protsess. Kui uuesti tagasi pöörduda joon. 122 juurde, siis on kerge näha, et, õieti öelda, vool (s. t. elektronide voolus) ei lähe üldse läbi vedeliku. Et aga anoodilt saadav elektronide arv on võrdne samal ajal katoodilt äraantavate arvuga, siis läheb vool *välises ahelas* samuti, kui ta oleks läinud elektronide otsesel vedeliku läbimisel. Seepärast räägimegi lahuste elektrijuhtivusest.

Arusaadav, et lahused, mis ei sisalda ioone, s. t. mitte-elektrolüütide lahused ei suuda üldse voolu juhtida, elektrolüütide lahuste elektrijuhtivus oleneb aga kõigepealt ioonide *kontsentratsioonist*: mida suurem on viimane, seda suurem on ka elektrijuhtivus.

Teiseks temale mõjuvaks teguriks on ioonide *laeng*. On ilmne, et ühe ja sama kontsentratsiooni puhul võib elektrit suuremal hulgal „üle kanduda" näiteks kahevalentsete ioonidega kui ühevalentsetega, sest et igaüks neist annab ära (või saab) korraga kaks elektroni. Et kõrvaldada ioonide valentsi mõju, kasutatakse elektrijuhtivuse võrdleval uurimisel lahuste normaalseid kontsentratsioone. Sel juhul kompenseerub suurem iooni laeng tema vähema sisuga.

Kolmandaks tähtsaks teguriks osutub lõpuks nn. ioonide *liikuvus*, mis iseloomustab kiirust, millega nad lahuses edasi liiguvad. Mida kiiremini ioonid liiguvad, seda rohkem vabaneb neid ajaühiku vältel

laengust nii anoodil kui ka katoodil ja seda suuremaks kujuneb siis lahuse elektrijuhtivus. Üksikute ioonide tõelised liikumiskiirused on üksteisele lähedased ja on tavaliste pingete puhul väga väikesed (sentimeetreid tunnis). Teistest märksa liikuvamad on $OH'$-ioonid (u. $2\frac{1}{2}$ korda) ja eriti $H^{\cdot}$-ioonid (u. 5 korda). Seepärast juhivad tugevate aluste ja hapete lahused sama normaalse kontsentratsiooni puhul voolu paremini kui soolade lahused. Temperatuuri tõustes kasvab ioonide liikuvus ja sellega seoses suureneb harilikult ka lahuste elektrijuhtivus.

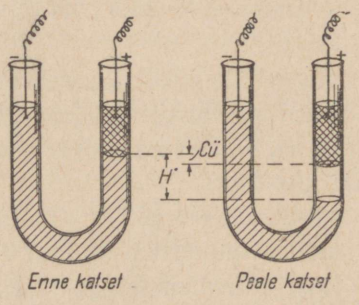
13) $H^{\cdot}$- ja $OH'$-ioonide erandlikult kõrge liikuvus on tingitud nende võimalikust reageerimisest naabruses olevate veemolekulidega skeemi järgi:

$$H_2O + H_3O^+ = H_3O^+ + H_2O \quad \text{ja} \quad OH_2 + OH^- = OH^- + OH_2$$

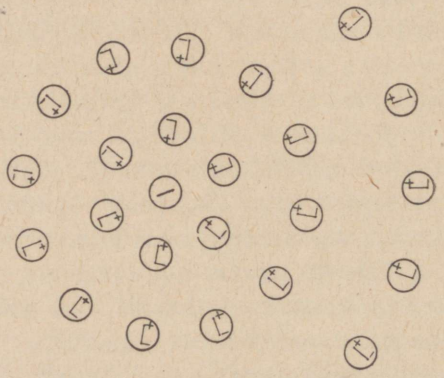
Selline prootonite vahetus toimub hapete ja leeliste lahustes kogu aeg. On isegi arvutatud, et iga individuaalse $H_3O^+$-iooni keskmine olemasolu kestus moodustab ainult $10^{-11}$ sekundi suurusjärgu.

Elektrivoolu puudumisel toimub prootonite vahetus korratult igasugustes võimalikkudes suundades. Vastupidi, voolusse lülitamisel muutub see vahetus enam-vähem reeglipäraseks: prootonid paigutuvad osakeselt osakesele ümber peaasjalikult suunas anoodilt katoodile. Välise efekti vaatekohalt on see niisama tugev kui $H^{\cdot}$ liikumine katoodile või $OH'$ liikumine anoodile, sisuliselt aga tähendab see, et keskkonna takistus, mis tuleb oma liikumisel ületada kõigil teistel ioonidel, jääb antud juhul ära.

***Katse 30.*** I o o n i d e v õ r r e l d a v l i i k u v u s. $Cu^{\cdot\cdot}$- ja $H^{\cdot}$-ioonide võrreldavat liikuvust on võimalik hinnata järgmise katse abil: U-sarnasesse torusse




Joon. 124. Ioonide suhteline liikuvus.



Joon. 125. Ioonide hüdratatsiooni skeem.

(joon. 124) valatakse kange KCl-lahus, mis sisaldab lisandina fenoolftaleiini ja mõne tilga KOH, mille tagajärjel ta on läbini punakaslillaks värvunud (lihtne viirutus). Siis valatakse ühte toru harusse ettevaatlikult lahjendatud $CuCl_2$- ja HCl-lahuse segu (kahekordne viirutus). Kui see segu nüüd voolu lülitada, nagu on joonisel näidatud, siis hakkavad ka $Cu^{\cdot\cdot}$- ja $H^{\cdot}$-ioonid katoodi suunas liikuma, aga e r i n e v a kiirusega.

Cu$^{\cdot\cdot}$ liikumist on kerge jälgida sinise värvuse allapoole levimise järgi, H$^{\cdot}$ liikumist aga fenoolftaleiini värvuse kadumise järgi. Joonisel 124 on näidatud ligikaudne värvuse asetus enne ja pärast katset.

Väga väikesed absoluutsed ioonide kiirused on nähtavasti tingitud nende tugevast hüdratatsioonist. Molekuli ümber asetunud ioonid pöörduvad tema poole oma vastasnimeliselt laetud dipooliotsaga (joon. 125). Dipooli vaba otsa juurde tõmmatakse teine molekulide kiht jne., kuni iooni tõmbejõud muutuvad väiksemaks molekulaarse liikumise energiast lahuses. Niiviisi tekib iooni ümber vee molekulidest nagu „kasukas", mis iooniga koos ümber paigutub tema liikumisel elektroodile, mille tõttu viimane jääb hulga aeglasemaks.

Mida väiksem on iooni raadius ja mida suurem tema laeng, seda tugevam on tema ümber elektriväli. Seepärast on lahuses kõige rohkem hüdratiseerunud väikesed hulgalaengulised ioonid.

## VII. Elementide perioodiline süsteem.

§ 1. **Mendelejevi tööd.** Tänapäeva keemia kõigist teoreetilistest põhikujutlustest kõige iidsemaks osutub kujutlus aine molekulaar-atomistlikust ehitusest. Meile teada olevail andmeil oli selle kõige varajasemaid arendajaid india filosoof Kanada, kes tõenäoselt elas enam kui 1000 aastat enne meie ajaarvamise algust. Imekspandavas kooskõlas palju hilisemate ajastute vaadetega õpetas Kanada, et ained koosnevad üliväikestest osakestest, milledest igaüks omakorda koosneb väheseist veel väiksemaist, kuid juba mittejagatavaist osakestest. Kanada vaated olid muistses Aasias laialt levinud ja peegeldusid reas budha usu sektide filosoofilistes süsteemides. On väga tõenäone, et nende mõju kandus ka Euroopasse ja tuli ilmsiks ka muistsetel kreeka filosoofidel Leukipposel (u. 450. a. enne meie ajastu algust) ja tema õpilasel Demokritosel (425. a. paiku enne meie ajastu algust). Viimaseid tavaliselt peetaksegi molekulaar-atomistlikkude kujutluste loojaiks.

Aatomimõiste *eksperimentaalsel* alusel teadusse lülitamise teene kuulub põhiliselt Daltonile. Kasutades teiste kui ka omade uurimiste tulemusi, tõstis ta juba 1803. a. esile partsiaal- ehk osarõhkude ja kordsete suhete seaduse (I, § 2) ja põhjendas neid sellega, et elementide reageerimisel just *aatomid* toimivad üksteisesse. Kõige täielikumalt arendatult avaldas Dalton selle teooria 1808. a. ilmunud töös „Uus keemiafilosoofia süsteem". Varsti pärast seda leidis see üldise tunnustuse.

1) Daltoni teooria lähtepunktideks olid: ühelt poolt *lihtsate* kordsete suhete seadus, teiselt poolt mööndus, et kahe antud elemendi omavahelistest ühenditest kõige püsivam on koostiselt lihtsaim, s. o. see, mille koostisse kuulub kummastki elemendist *üks* aatom. Ometi ei osutu need mõlemad lähtepunktid kaugeltki mitte alati õigeks. Tõepoolest ei ole lihtsate kordsete suhete seadus kohaldatav tervel real juhtudel, näiteks lämmastikhapendite puhul (I, § 2), kui viimastes arvutuse kaaluliseks aluseks võtta lämmastik, aga mitte hapnik. Daltoni mööndus just binaarsete ühendite erilise püsivuse kohta tõi keemiasse suure segaduse (sest selle järgi oli näiteks vee valem HO) ja pidurdas 50 aasta kestel õigete aatomkaalude kui ka üldkehtivate valemite püstitamist. Selgus, et kaasaegsete poolt *tervikuna* tunnustatud Daltoni teooria üheaegselt soodustas tugevasti teaduse arengut (väites aatomite olemasolu) kui ka pidurdas seda.

Keemiliste elementide süsteemimise katsed algasid juba peagi pärast aatomimõiste omandamist teaduse poolt. Selle küsimusega esimesena edukalt tegelnud õpetlane oli Döbereiner, kes 1829. a. avaldas siinesitatava „triaadide" tabelikese.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Li | Ca | P | S | Cl |
| Na | Sr | As | Se | Br |
| K | Ba | Sb | Te | J |

Döbereineri järgi esineb igas triaadis keemilise sarnasuse kõrval veel järgmine korrapärasus aatomkaalude suhetes: keskmise elemendi (näiteks Na) aatomkaal võrdub ligikaudu kahe äärmise aritmeetilise keskmisega. Pärast Döbereinerit töötas samas suunas rida teisi uurijaid, kuid kolmekümne järgneva aasta kestel ei saavutatud kuigi märkimisväärseid tulemusi.

Avaldades 1858. a. oma suurepärase töö „Lühike ülevaade teoreetilise keemia õpetamisest", äratas Cannizzaro ellu Avogadro hüpoteesi, mis selgelt piiritles aatomi- ja molekulimõiste ja andis põhilise tõuke ühtsate vaadete kujunemiseks aatomkaalude ja ühendite valemite suhtes. Peaaegu kohe selle järel edenesid kiiresti tööd keemiliste elementide süsteemimise alal. 1863. a. asetas Chancourtois elemendid aatomkaalu kasvava suuruse järjekorda kruvijoonele silindri ümber. Omadustelt sarnased elemendid asetusid seejuures üksteise alla. Samal aastal märkas Newlands, et kui ta rivistas keemilised elemendid aatomkaalude kasvu järjekorda, siis kordas iga kaheksas ligikaudu esimese omadusi. Ta nimetas seda reeglipärasust „oktaavide seaduseks". Esimesed kolm Newlandsi „oktaavi" on järgmised:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | Li | Be | B | C | N | O |
| F | Na | Mg | Al | Si | P | S |
| Cl | K | Ca | Cr | Ti | Mn | Fe |

Nagu neist andmeist selgub, satuvad Newlandsil mõned elemendid (Mn, Fe) elementide alla, mis ei ole nendega sugugi sarnased. Järgmistes „oktaavides" ei olnud olukord parem.

Järgmisel, 1864. a. ilmuvad Lothar Meyeri ja Odlingi tööd. Esimene neist ühendas „kuus omavahel seotud hästi iseloomustatud elementiderühma" siinesitatavasse tabelisse:

| Valents | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| IV | III | II | I | I | II |
| — | — | — | — | Li | (Be) |
| C | N | O | F | Na | Mg |
| Si | P | S | Cl | K | Ca |
| — | As | Se | Br | Rb | Sr |
| Sn | Sb | Te | J | Cs | Ba |
| Pb | Bi | — | — | (Tl) | — |

Odling arendas edasi Newlandsi „oktaave" ja avaldas tabeli, nimetusega „Aatomkaalud ja elementide märgid", ilma mingit seletust lisamata selle olemuse kohta. See tabel on järgmine:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Mo 96 | W 184 |
| H 1 | | | — | Au 196,5 |
| | | | Pd 106,5 | Pt 197 |
| Li 7 | Na 23 | — | Ag 108 | — |
| Be 9 | Mg 24 | Zn 65 | Cd 112 | Hg 200 |
| B 11 | Al 27,5 | — | — | Tl 203 |
| C 12 | Si 28 | — | Sn 118 | Pb 207 |
| N 14 | P 31 | As 75 | Sb 122 | Bi 210 |
| O 16 | S 32 | Se 79,5 | Te 129 | |
| F 19 | Cl 35,5 | Br 80 | J 127 | |
| | K 39 | Rb 85 | Cs 133 | |
| | Ca 40 | Sr 87,5 | Ba 137 | |
| | Ti 48 | Zr 89,5 | — | |
| | Cr 52,5 | — | V 138 | |
| | Mn 55 jt. (Fe, Ni, Co, Cu) | — | | |

Kumbki autor üritas leida teatavat sidet mitmesuguste elementide aatomkaalude vahel. See ei õnnestunud kummalgi, kuid ometi tundis juba kumbki reeglipärasuse olemasolu. „Ei või kahelda selles, et aatomkaalude arvulistes suurustes peitub reeglipärasus," kirjutab Meyer. Veel kindlakujulisemalt väljendab end Odling: „Kahtlemata on eelmises tabelis esinevad mõned aritmeetilised suhted lihtsalt juhuslikud, aga üldse on nad siiski liiga rohkearvulised ja ilmekad, et mitte oleneda mõnest senini tundmatust seadusest."

Selle seaduse avastas Mendelejev (1834—1907) ainult mõni aasta hiljem. Oma eelkäijate eeskuju järgi asetas Mendelejev kõigepealt kõik tollal tuntud elemendid nende aatomkaalude suuruse järjekorda ja sai järgmise 1869. a. avaldatud tabeli:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ti 50 | Zr 90 | ? 180 |
| | | | V 51 | Nb 94 | Ta 182 |
| | | | Cr 52 | Mo 96 | W 186 |
| | | | Mn 55 | Rb 104,4 | Pt 197,4 |
| | | | Fe 56 | Ru 104,0 | Ir 198 |
| | | | Ni = Co 59 | Pd 106,6 | Os 199 |
| H 1 | | | Cu 63,4 | Ag 108 | Hg 200 |
| | Be 9,4 | Mg 24 | Zn 65,2 | Cd 112 | |
| | B 11 | Al 27,4 | ? 68 | U 116 | Au 197? |
| | C 12 | Si 28 | ? 70 | Sn 118 | |
| | N 14 | P 31 | As 75 | Sb 122 | Bi 210? |
| | O 16 | S 32 | Se 79,4 | Te 128? | |
| | F 19 | Cl 35,5 | Br 80 | J 127 | |
| Li 7 | Na 23 | K 39 | Rb 85,4 | Cs 133 | Tl 204 |
| | | Ca 40 | Sr 87,6 | Ba 137 | Pb 204 |
| | | ? 45 | Ce 92 | | |
| | | ?Er 56 | La 94 | | |
| | | ?Y 60 | Di 95 | | |
| | | ?In 75,6 | Th 118? | | |

See tabel iseenesest ei ärata suurt huvi ja osutub mõnes suhtes (vt. näiteks Hg, Tl ja Pb asetust) isegi sammuks tagasi, võrreldes Odlingi süsteemiga. Tabeli juurde kuuluv tekst sisaldas aga juba kõik tähtsaimad momendid perioodilisuse-seadusest, mis ise detailselt välja töötati alles aasta hiljem. Siia kuuluvad peamiselt järgmised tulemused.

a) „Oma aatomkaalu suuruse järjekorda asetatud elemendid ilmutavad selgelt omaduste p e r i o o d i l i s u s t."

b) „Aatomkaalu s u u r u s määrab elemendi iseloomu, nagu osakeste suurus määrab liitaine omadused." „Selle tagajärjel on näiteks ühendite S ja Te, Cl ja J jne. sarnasuse kõrval samuti nende erinevused väga selged."

c) „On oodata veel paljude t u n d m a t u t e lihtainete avastamist, näiteks Al ja Si sarnaseid elemente aatomkaaludega 65—75."

d) „Vahel võib elemendi aatomkaalu suurust korrigeerida, tundes tema analooge."

e) „Mõningad elementide a n a l o o g i a d avastuvad nende aatomkaalude suuruse kaudu."

Järgneval, 1870. a. ilmus Lothar Meyeri uus töö, milles ta, viidates Mendelejevi artiklile, annab elementide süsteemi, mis vormilt mõnevõrra erineb, aga „olemuselt ühtib Mendelejevi omaga". Lõpetades oma artikli kirjutab Meyer, et „nii kõikuvatel alustel oleks enneaegne ette võtta praegu kehtivate aatomkaalude muutmist".

Hoopis teisiti lähenes küsimusele Mendelejev. Olles sügavalt veendu-

nud selles, et ta on avastanud ühe tähtsaima loodusseaduse, võttis ta selle julgesti koguni aluseks olemasolevate katseliste andmete hindamisel. Selleks, et püstitada terviklikku perioodilisuse-seadust, osutus vajalikuks rivistada mõningad elemendid (Os, Ir, Pt, Au, Te, J, Ni ja Co), rõhku panemata nende tol ajal tuntud aatomkaalude suurustele, muuta aatomkaale (vt. I, § 5) real teistel elementidel (In, La, Y, Er, Ce, Th ja U) ja lõpuks möönda alles avastamata elementide olemasolu. Et jõuda kõige selleni, oli vaja Mendelejevi geniaalsust, kes juba 1871. a. avaldas enda poolt edasiarendatud perioodilisuse-seaduse esitise kui ka allpooltoodud perioodilise süsteemi, mis vähe erineb moodsast.

| | Rühm I | Rühm II | Rühm III | Rühm IV | Rühm V | Rühm VI | Rühm VII | VIII rühm, üleminev I rühmale |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | H 1 | | | | | | | |
| Tüüpelemendid | Li 7 | Be 9,4 | B 11 | C 12 | N 14 | O 16 | F 19 | |
| Esimene periood 1. rida | Na 23 | Mg 24 | Al 27,3 | Si 28 | P 31 | S 32 | Cl 35,5 | |
| Esimene periood 2. „ | K 39 | Ca 40 | — 44 | Ti 50? | V 51 | Cr 52 | Mn 55 | Fe Co Ni Cu 56 59 59 63 |
| Teine periood 3. „ | (Cu 63) | Zn 65 | — 68 | — 72 | As 75 | Se 78 | Br 80 | |
| Teine periood 4. „ | Rb 85 | Sr 87 | (Y 88?) | Zr 90 | Nb 94 | Mo 96 | — 100 | Ru Rh Pd Ag 104 104 104 108 |
| Kolmas periood 5. „ | (Ag 108) | Cd 112 | In 113 | Sn 118 | Sb 122 | Te 128? | J 127 | |
| Kolmas periood 6. „ | Cs 133 | Ba 137 | — 137 | Ce 138? | — | — | — | — |
| Neljas periood 7. „ | — | — | — | — | — | — | — | |
| Neljas periood 8. „ | — | — | — | — | Ta 182 | W 184 | — | Os Ir Pt Au 199? 198? 197 197 |
| Viies periood 9. „ | (Au 197) | Hg 200 | Tl 204 | Pb 207 | Bi 208 | — | — | |
| Viies periood 10. „ | — | — | — | Th 232 | — | U 240 | — | |
| Kõrgeim soolhapend | $R_2O$ | $R_2O_2$ või RO | $R_2O_3$ | $R_2O_4$ või $RO_2$ | $R_2O_5$ | $R_2O_6$ või $RO_3$ | $R_2O_7$ | $R_2O_8$ või $RO_4$ |
| Kõrgeim vesinikühend | | | ($RH_5$?) | $RH_4$ | $RH_3$ | $RH_2$ | RH | |

Mendelejev ei piirdunud alles avastamata elementide olemasolu möönmisega, vaid andis perioodilisuse-seaduse alusel neile koguni küllalt üksik-

asjalise iseloomustuse. Sel juhul arutles ta järgmiselt: „Kui mingis rühmas leiduvad elemendid $R_1$, $R_2$, $R_3$ ja selles reas, kus asub üks neist elementidest, näiteks $R_2$, asub tema ees element Q ja tema järel element T, siis on $R_2$ omadused määratud $R_1$, $R_3$, Q ja T omadustega. Nii näiteks $R_2$ aatomkaal $= \frac{1}{4}(R_1 + R_3 + Q + T)$. Näiteks asub seleen VI rühmas väävli ($S = 32$) ja telluuri ($Te = 127$) vahel, aga 5. reas on tema ees arseen ($As = 75$) ja tema järel broom ($Br = 80$). Siit tuleneb seleeni aatomkaal $= \frac{1}{4}(32 + 127 + 75 + 80) = 77{,}5$, seega ligidane arv tõelisele."

Kõige üksikasjalisemalt e n n u s t a t i nende elementide omadused, millede tõenäosteks aatomkaaludeks oletati 44, 68 ja 72, eriti viimase omad. „Küsimuse teoreetilise külje suhtes ei oleks väikese tähtsusega saavutuseks kasvõi üheainsa oodatava elemendi avastamine ja tema omaduste ühtimine ennustustega, mida võis teha võrdluse teel loomuliku süsteemi alusel," kirjutas Mendelejev 1871. a.

1875. a. avastas Lecoq de Boisbaudran uue elemendi, mille ta nimetas galliumiks ja mida iseloomustab aatomkaal 69,7. Veel neli aastat hiljem eraldasid Nilson ja Cleve elemendi aatomkaaluga 45,1 ja nimetasid selle skandiumiks. Lõpuks avastas Winkler 1885. a. germaaniumi (Ge) ja näitas, et selle aatomkaal on 72,6. Nimetatud kolme elemendi ja nende ühendite ligemal uurimisel selgus, et katseliselt leitud omadused ühtisid suurepäraselt Mendelejevi ennustustega. Näiteks vaadelgem andmeid germaaniumi kohta, mis on koondatud järgnevasse tabelisse:

| Mendelejevi ennustatud (1871. a.) | Katseliselt avastatud Winkleri poolt (1885.—1886. a.) |
|---|---|
| Aatomkaal ~ 72 | Aatomkaal 72,6 |
| Erikaal ~ 5,5 | Erikaal 5,35 |
| Metall ei tõrju vesinikku hapetest | Metall ei lahustu HCl-s ega lahjendatud $H_2SO_4$-s |
| Hapendi valem $EO_2$ | Hapendi valem $GeO_2$ |
| Hapendi erikaal ~ 4,7 | Hapendi erikaal 4,70 |
| Hapend taandub võrdlemisi kergesti metalliks | $GeO_2$ taandub soojendamisel vesiniku voolus metalliks |
| Hüdroksüüdi aluselised omadused on väga nõrgad | $Ge(OH)_4$-l ei ole aluse iseloomulikke omadusi |
| Temale vastavad soolad lagunevad kergesti vee toimel | Germaaniumi soolad lagunevad kergesti vee toimel |
| K oriid valemiga $ECl_4$ on vedelik keemistäpiga u. 90° ja erikaaluga u. 1,9 | $GeCl_4$ on vedelik keemistäpiga 83° ja erikaaluga 1,887 |

Mendelejevi enese väljenduse järgi seisab perioodilisuse-seadus selles, et „e l e m e n t i d e (järelikult ka nendest tekkinud liht- ja liitainete)

omadused on perioodilises olenevuses nende aatomkaaludest". Kaasaegsete enamik võttis selle esialgu väga külmalt vastu. Alles hilisem mitmete Mendelejevi poolt muudetud aatomkaalude tõestumine, eriti aga Ga, Sc ja Ge avastamine ja nende omaduste ühtimine ennustatutega tasandas tee perioodilisuse-seaduse üldisele tunnustamisele. Lõplik tunnustus järgnes 1890. aasta paiku.

Mendelejevi tööde üldteaduslikku tähtsust võib parimini iseloomustada Engelsi sõnadega: „Alateadvuslikult tarvitades Hegeli seadust kvantiteedi üleminekust kvaliteediks, teostas Mendelejev teadusliku edusammu, mida julgesti võib kõrvutada Leverrier' avastusega, kes arvutas alles tundmatu planeedi Neptuuni orbiidi." Keemias eneses lõi perioodilisuse-seadus uue ajastu ja tema tähtsus sellele teadusele on täiesti erakordne.

2) Peale perioodilisuse-seaduse lõplikku tunnustamist tehti mitmelt poolt korduvaid üritusi jagada selle avastamise au ühe või teise õpetlase kasuks. Selle küsimuse kohta kirjutas Mendelejev ise 1906. a. järgmist: „Seaduse tõestamine võib toimuda ainult temast tuletuvate järelduste abil, mis ilma temata ei ole võimalikud ega oodatavad, ja nende järelduste õigustamisel katseliselt. Sellepärast tuletasin ma, märgates perioodilisuse-seadust, omalt poolt (1869—1871) temast niisuguseid loogilisi järeldusi, mis võisid näidata, kas ta on õige või ei ole ... Ilma seesuguse katsumismenetluseta ei saa ühtegi loodusseadust tõestada. Ei de Chancourtois, kellele prantslased omistavad perioodilisuse-seaduse avastamise õiguse, ei Newlands, keda esile tõstavad inglased, ega L. Meyer, keda on teised tsiteerinud kui perioodilisuse-seaduse loojat, ei riskinud ennustada avastamata elementide omadusi, muuta „kehtivaid aatomkaale" ega üldse lugeda perioodilisuse-seadust uueks, rangelt kehtivaks loodusseaduseks, mis on võimeline haarama tänini alles üldistamatagi fakte, nagu seda tegin mina algusest peale." Tõepoolest võib ütelda, et kõigil loetletud õpetlastel (ka Odlingil) oli perioodilisuse-seadus juba „käes", kuid ometi ei avastanud nad teda. Tänapäeval on Mendelejevi prioriteet tunnustatud peaaegu kogu maailmas. Ainult Saksamaal nimetatakse tema kõrval tavaliselt ka L. Meyerit.

§ 2. **Perioodilisuse-seaduse areng.** Perioodilisuse-seaduse esimeseks tõsiseks katsumuseks juba kohe pärast tema üldist tunnustust oli argoni avastamine (Rayleigh ja Ramsay, 1893. a.). Oma aatomkaalu (39,9) kohaselt oleks see uus element pidanud asetsema kaaliumi (39,1) ja kaltsiumi (40,1) vahel, kus tema jaoks ei leidunud aga vaba kohta. Alles pärast maakeral leiduvate heeliumi ja teiste väärisgaaside avastamist selgus, et nad kõik kuuluvad erilisse „nullrühma", mis peab süsteemis asetsema seitsmenda rühma järel. Nõnda muutus argoni avastamisega perioodilise süsteemi enese olemasolule tekkinud ähvardus teiste väärisgaaside avastamise tõttu oma vastandiks — Mendelejevi süsteem muutus veel täielikumaks ning lõplikumaks.

Perioodilisuse-seaduse arengu järgmine tähtis etapp (1912. a.) on seo-

tud Moseley (vrd. III, § 3) töödega, mis sisaldasid eneses selle seaduse samaaegse eituse ja kinnituse. Esimene omas põhimõtteliselt teoreetilise tähtsuse: ühenduses sellega, et aatomstruktuuri suhtes osutub otsustavaks tuuma positiivne laeng (arvuliselt väljendatav aatomnumbriga), peaks olema perioodilise süsteemi aluseks just viimane, aga mitte aatomkaal, nagu arvas Mendelejev. Sellest eitusest tuletus aga otseselt perioodilisuse-seaduse kinnitus; nimelt leiti siit tõestus mõningate aatomkaalude vaatekohalt mitte omal kohal seisnud elementide õige asetuse kohta süsteemis. Kui mitte arvestada Os, Ir, Pt ja Au, millede aatomkaalud pärastpoole parandati, siis ometi juba süsteemi enese ilmumisel esinesid kaks niisugust juhtu: Mendelejev asetas koobaldi (aatomkaaluga 58,9) ettepoole niklit (58,7) ja telluuri (127,6) — joodi (126,9) ette. Selle aatomkaalude-järgse asetuse kõrvalekaldumise üldprintsiibist dikteerisid tungivalt kõnealuste elementide omadused; oli ju näiteks telluur omadustelt väga sarnane seleeniga, aga mitte sugugi sarnane broomiga; sellevastu jälle oli jood õige sarnane broomiga, kuid mitte seleeniga. Väärisgaaside avastamisega lisandus veel kolmas kõrvalekaldumine: argon (39,9) asetus kaaliumi (39,1) ette. Kõik need keerdsõlmed lahenesid Moseley tööde tagajärjel, sest uue aluse — tuumalaengute — seisukohalt osutus Mendelejevi süsteem täiesti õigeks: koobaldile vastas tõepoolest koht nr. 27, niklile — nr. 28, jne.

Ühtlasi täpsustasid Moseley tööd perioodilisuse-seadust ka ülitähtsas, alles avastamata elementide arvu küsimuses. Tol ajal tunnustatud Mendelejevi süsteem jättis ühelt poolt võimaluse eeldada rea elementide olemasolu vesiniku (mis asetses I rühmas) ja heeliumi vahel, teiselt poolt aga sisaldas eneses tunduva ebaselguse Ba ja Ta vaheliste elementide arvu ja asetuse kohta. Moseley tööd näitasid täie kindlusega, et vesiniku ja heeliumi vahel ei või olla uusi elemente, et Ba ja Ta vahel asetsevate elementide kogusumma peab võrduma kuueteistkümnega ja et perioodilise süsteemi raames jäävad tundmatuiks ainult elemendid, mis vastavad aatomnumbritele 43, 61, 72, 75, 85, 87 ja 91. Et enamik neist (Ma, Hf, Re ja Pa) hiljem avastati, siis osutub perioodiline süsteem tänapäeval peaaegu kogu ulatuses täidetuks ja ebamääraseks jääb küsimus ainult niisuguste elementide olemasolu kohta, millede tuumalaeng oleks suurem kui uraanil (nn. transuraanid) *).

*) Viimaseil aastail on kindlaks tehtud nn. transuraanide olemasolu. Transuraanide tuumalaeng on suurem kui uraanil. Nendeks elementideks on neptuunium — Np (nr. 93), plutoonium — Pu (nr. 94), ameriitsium (sõnast Ameerika) — Am (nr. 95) ja küürium (nimest Curie) — Cm (nr. 96).

Nõnda selgus täiesti elementide arv baariumi (nr. 56) ja tantaali (nr. 73) vahel, ebaselgeks jäi ainult veel nende asetus süsteemis. Selle küsimuse lahendas Bohri teooria.

Elementide aatomstruktuuride selgitamisel oli Bohri mõttekäik ligikaudu järgmine. Kui üle minna kergetelt aatomitelt raskematele, siis võib seda kulgu kujutleda kui järjest toimuvat prootonite liitumist tuumaga ja vastava arvu elektronide asetumist aatomi välisesse ossa. Seejuures tekib kohe küsimus, kas uuesti lisanduvad elektronid moodustavad uue kihi või liituvad nad mõnda juba olemasolevasse. Selle küsimuse lahendus oli mõeldav sel teel, et kui antud aatomi mitmesuguste võimalikkude struktuuride suhteline püsivus on selgitatud, tuleb neist valida püsivaim. Selle teostaski Bohr.

Selgus, et üleminek näiteks argonilt (nr. 18) kaaliumile (nr. 19) peab olema seotud uue elektronkihi tekkimisega, üleminek kaaliumilt kaltsiumile (nr. 20) — lisanduva elektroni lülitumisega juba olevasse väliskihti; skandiumi (nr. 21) kõigist kolmest võimalikust struktuurist — 2, 8, 8, 2, 1; 2, 8, 8, 3 ja 2, 8, 9, 2 — osutub kõige püsivamaks nimelt viimane, mis vastab uuesti lisanduva elektroni lülitumisele väljastpoolt teise kihti.

Skandiumile järgnevatest elementidest peab titaan Bohri järgi omama struktuuri 2, 8, 10, 2, vanaadium — 2, 8, 11, 2 jne. Edaspidine väljastpoolt teise elektronkihi täitumine pidurdub alles alates vasega (nr. 29), mille aatomile vastab struktuur 2, 8, 18, 1. Elektronide jaotumine kihtidesse veel raskemate elementide aatomites on näidatud eri lehel siia juurde lisatud tabelis, mis kujutab enesest elementide perioodilist süsteemi Werneri poolt esitatud kujul.

Otseselt baariumile (2, 8, 18, 18, 8, 2) järgnevate elementide elektronstruktuuride püsivuse võrdleval hindamisel selgus, et lantaani (nr. 57) puhul peab uus elektron lülituma väljastpoolt teise kihti, lantaniidide (nr. 58, 59 jne.) aatomites aga väljastpoolt kolmandasse. Süsteemi suurimale püsivusele vastab aga tema täitmine ainult teatava piirini. Bohri arvestused näitasid, et selles kihis osutub sääraseks piiriks 32 elektroni olemasolu, mis vastab elemendile nr. 71.

Järgmise elemendi, nr. 72 uus elektron peab lülituma juba väljastpoolt teise kihti. Järelikult peab see element omama struktuuri 2, 8, 18, 32, 10, 2 ja keemiliselt olema analoogiline tsirkooniumile (2, 8, 18, 10, 2), aga mitte tema otsestele eelkäijatele lantaniididele. Bohr viitas 1922. a., et sellepärast ei tule seda otsida mitte neist maakidest, kus harilikult leiduvad lantaniidid (kus ele-

## Elementide perioodiline süsteem (Werneri järgi)

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1<br>**H** 1 | | | | | | | | | | | | | | | | 2<br>**He** 2 |
| 3<br>**Li** 1<br>2 | | | | | | | | | | | 4<br>**Be** 2<br>2 | 5<br>**B** 3<br>2 | 6<br>**C** 4<br>2 | 7<br>**N** 5<br>2 | 8<br>**O** 6<br>2 | 9<br>**F** 7<br>2 | 10<br>**Ne** 8<br>2 |
| 11<br>**Na** 1<br>8<br>2 | | | | | | | | | | | 12<br>**Mg** 2<br>8<br>2 | 13<br>**Al** 3<br>8<br>2 | 14<br>**Si** 4<br>8<br>2 | 15<br>**P** 5<br>8<br>2 | 16<br>**S** 6<br>8<br>2 | 17<br>**Cl** 7<br>8<br>2 | 18<br>**Ar** 8<br>8<br>2 |
| 19<br>**K** 1<br>8<br>8<br>2 | 20<br>**Ca** 2<br>8<br>8<br>2 | 21<br>**Sc** 2<br>9<br>8<br>2 | 22<br>**Ti** 2<br>10<br>8<br>2 | 23<br>**V** 2<br>11<br>8<br>2 | 24<br>**Cr** 2<br>12<br>8<br>2 | 25<br>**Mn** 2<br>13<br>8<br>2 | 26<br>**Fe** 2<br>14<br>8<br>2 | 27<br>**Co** 2<br>15<br>8<br>2 | 28<br>**Ni** 2<br>16<br>8<br>2 | 29<br>**Cu** 1<br>18<br>8<br>2 | 30<br>**Zn** 2<br>18<br>8<br>2 | 31<br>**Ga** 3<br>18<br>8<br>2 | 32<br>**Ge** 4<br>18<br>8<br>2 | 33<br>**As** 5<br>18<br>8<br>2 | 34<br>**Se** 6<br>18<br>8<br>2 | 35<br>**Br** 7<br>18<br>8<br>2 | 36<br>**Kr** 8<br>18<br>8<br>2 |
| 37<br>1<br>**Rb** 8<br>18<br>8<br>2 | 38<br>2<br>**Sr** 8<br>18<br>8<br>2 | 39<br>2<br>**Y** 9<br>18<br>8<br>2 | 40<br>2<br>**Zr** 10<br>18<br>8<br>2 | 41<br>2<br>**Nb** 11<br>18<br>8<br>2 | 42<br>2<br>**Mo** 12<br>18<br>8<br>2 | 43<br>2<br>**Ma** 13<br>18<br>8<br>2 | 44<br>2<br>**Ru** 14<br>18<br>8<br>2 | 45<br>2<br>**Rh** 15<br>18<br>8<br>2 | 46<br>2<br>**Pd** 16<br>18<br>8<br>2 | 47<br>1<br>**Ag** 18<br>18<br>8<br>2 | 48<br>2<br>**Cd** 18<br>18<br>8<br>2 | 49<br>3<br>**In** 18<br>18<br>8<br>2 | 50<br>4<br>**Sn** 18<br>18<br>8<br>2 | 51<br>5<br>**Sb** 18<br>18<br>8<br>2 | 52<br>6<br>**Te** 18<br>18<br>8<br>2 | 53<br>7<br>**J** 18<br>18<br>8<br>2 | 54<br>8<br>**X** 18<br>18<br>8<br>2 |
| 55 1<br>8<br>**Cs** 18<br>18<br>8<br>2 | 56 2<br>8<br>**Ba** 18<br>18<br>8<br>2 | 57—71<br>Haruldased<br>mullad | 72 2<br>10<br>**Hf** 32<br>18<br>8<br>2 | 73 2<br>11<br>**Ta** 32<br>18<br>8<br>2 | 74 2<br>12<br>**W** 32<br>18<br>8<br>2 | 75 2<br>13<br>**Re** 32<br>18<br>8<br>2 | 76 2<br>14<br>**Os** 32<br>18<br>8<br>2 | 77 2<br>15<br>**Ir** 32<br>18<br>8<br>2 | 78 2<br>16<br>**Pt** 32<br>18<br>8<br>2 | 79 1<br>18<br>**Au** 32<br>18<br>8<br>2 | 80 2<br>18<br>**Hg** 32<br>18<br>8<br>2 | 81 3<br>18<br>**Tl** 32<br>18<br>8<br>2 | 82 4<br>18<br>**Pb** 32<br>18<br>8<br>2 | 83 5<br>18<br>**Bi** 32<br>18<br>8<br>2 | 84 6<br>18<br>**Po** 32<br>18<br>8<br>2 | 85 7<br>18<br>32<br>18<br>8<br>2 | 86 8<br>18<br>**Rn** 32<br>18<br>8<br>2 |
| 1<br>87 8<br>18<br>32<br>18<br>8<br>2 | 2<br>88 8<br>18<br>**Ra** 32<br>18<br>8<br>2 | 2<br>89 9<br>18<br>**Ac** 32<br>18<br>8<br>2 | 2<br>90 10<br>18<br>**Th** 32<br>18<br>8<br>2 | 2<br>91 11<br>18<br>**Pa** 32<br>18<br>8<br>2 | 2<br>92 12<br>18<br>**U** 32<br>18<br>8<br>2 | | | | | | | | | | | |

## Haruldaste muldade elemendid

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57 2<br>9<br>**La** 18<br>18<br>8<br>2 | 58 2<br>9<br>**Ce** 19<br>18<br>8<br>2 | 59 2<br>9<br>**Pr** 20<br>18<br>8<br>2 | 60 2<br>9<br>**Nd** 21<br>18<br>8<br>2 | 61 2<br>9<br>22<br>18<br>8<br>2 | 62 2<br>9<br>**Sm** 23<br>18<br>8<br>2 | 63 2<br>9<br>**Eu** 24<br>18<br>8<br>2 | 64 2<br>9<br>**Gd** 25<br>18<br>8<br>2 | 65 2<br>9<br>**Tb** 26<br>18<br>8<br>2 | 66 2<br>9<br>**Dy** 27<br>18<br>8<br>2 | 67 2<br>9<br>**Ho** 28<br>18<br>8<br>2 | 68 2<br>9<br>**Er** 29<br>18<br>8<br>2 | 69 2<br>9<br>**Tu** 30<br>18<br>8<br>2 | 70 2<br>9<br>**Yb** 31<br>18<br>8<br>2 | 71 2<br>9<br>**Cp** 32<br>18<br>8<br>2 |

menti nr. 72 juba kaua asjata oli otsitud), vaid tsirkoonmineraalidest. Järgides Bohri juhatusele leidsid Coster ja Hevesy juba järgmisel, 1923. a. elemendi nr. 72 (Hf) Norra tsirkoonimaagist.

Hafniumi avastamine ei osutunud mitte ainult Bohri teooria triumfiks, vaid võimaldas ka lõplikult täpsustada elementide asetuse perioodilises süsteemis: kõik lantaniidid (nr. 58—71), milledele on iseloomulik sügaval asetseva elektronkihi lõpuni ehitumine (ja selle tõttu väga ligidased keemilised omadused), pidid kuuluma ühte ja samasse, nimelt kolmandasse rühma. Et hafnium ise osutus tsirkooniumi vahetuks analoogiks, muutus süsteem selle järel täiesti lõplikuks nii elementide arvu kui ka nende asetuse suhtes.

Ometi ei seisne Bohri teooria perioodilises süsteemis mõningate elementide asukoha täpsustamises. Sellega, et Bohr andis kujutluse aatomstruktuuride järjepärasest arengust, millega kaasub samataoliste elektronmoodustiste perioodiline kordumine, avastas ta perioodilisuse-seaduse füüsikalise mõtte. Võib öelda, et ainult tänu Bohri teooriale hakkasime seda seadust mõistma mitte formaalselt, vaid sisuliselt.

**§ 3. Perioodilise süsteemi struktuur.** Perioodilisuse-seaduse piltlikuks väljenduseks osutuv Mendelejevi elementide süsteem (vt. I, § 5) koosneb perioodidest ja rühmadest. Süsteemis esinevad kolm väikest ja neli suurt perioodi, kokku seitse. Iga perioodi (peale esimese ja viimase) elementide elektronstruktuurid asuvad kahe teineteisele järgneva väärisgaasi struktuuride vahel:

He(2) — Ne(2, 8) — Ar(2, 8, 8) — Kr(2, 8, 18, 8) — X(2, 8, 18, 18, 8) — Rn(2, 8, 18, 32, 18, 8).

Väikestest perioodidest sisaldab esimene ainult vesinikku ja heeliumi, ülejäänud kaks — kumbki 8 elementi. Suurtest perioodidest sisaldavad neljas ja viies kumbki 18 elementi, kuues — 32 elementi, kuna seitsmes lõpeb elemendiga nr. 92 — uraaniga. Aatomite elektronstruktuuride muutuste üldiseloom üksikutes perioodides selgus hästi allesitatavast võrdlusest.

| Perioodid | Aatomnumbrid | | Elemendid | Elektronide arv eri kihtides | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | K $n=1$ | L 2 | M 3 | N 4 | O 5 | P 6 | Q 7 |
| 1 | 1 | 2 | H → He | 1 → 2 | | | | | | |
| 2 | 3 | 10 | Li → Ne | 2 | 1 → 8 | | | | | |
| 3 | 11 | 18 | Na → Ar | 2 | 8 | 1 → 8 | | | | |
| 4 | 19 | 36 | K → Kr | 2 | 8 | 8 → 18 | 1 → 8 | | | |
| 5 | 37 | 54 | Rb → X | 2 | 8 | 18 | 8 → 18 | 1 → 8 | | |
| 6 | 55 | 86 | Cs → Rn | 2 | 8 | 18 | 18 → 32 | 8 → 18 | 1 → 8 | |
| 7 | 87 | 92 | nr. 87 → U | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 8 → 12 | 1 → 2 |

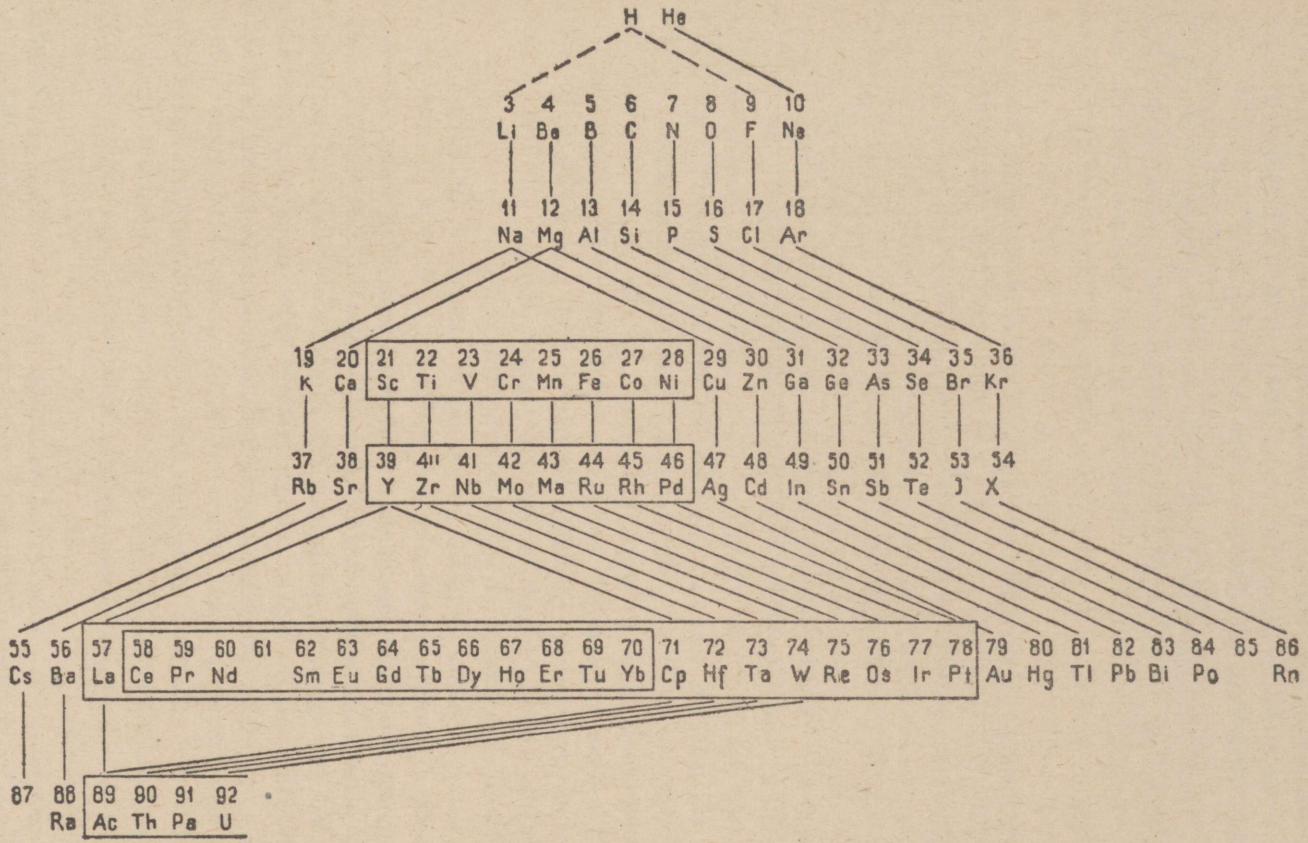
Perioodilise süsteemi r ü h m a d ühendavad eneses elemente keemilise suguluse alusel. Süsteemis on niisuguseid rühmi üheksa. Nendest nullrühm hõlmab enesesse väärisgaasid, kaheksas — ainult need elemendid, mis kuuluvad ühtlasi suurtesse perioodidesse. Igas ülejäänud rühmas esinevad väikestesse perioodidesse kuuluvate (Mendelejevi poolt „tüübilisteks" nimetatud) elementide järel suurte perioodide elementide k a k s a l a r ü h m a.

Mendelejevi perioodilise süsteemi oluliseks puuduseks oli asjaolu, et temas polnud selgitatud iga rühma tüübiliste elementide side sama rühma alarühmade elementidega. Nii tuletus süsteemist, et näiteks V rühmas osutub antimon arseeni analoogiks, nioobium vanaadiumi analoogiks ja fosfor lämmastiku analoogiks. Ometi jäi ebaselgeks vanaadiumi ja arseeni suhe fosforiga.

Kuni Bohri töödeni arvestati selle küsimuse lahendamisel elementide silmapaistvamaid, tihti juhuslikult valitud üksikuid omadusi. Nõnda näiteks V rühma puhul lähtuti $EH_3$ tüüpi vesinikühendite olemasolust nii fosforil kui ka arseenil, kusjuures see ühend vanaadiumil puudus. Sel põhjusel käsitati arseeni alarühma kui V rühma peamist alarühma, mis oleks selle tüübiliste elementide otseseks jatkuks. Vanaadiumi alarühma käsitati aga kui kõrvalist, fosforist ja lämmastikust täiesti lahus seisvat. Selle tagajärjel toimus vanaadiumi alarühma elementide mitte millegagi põhjendatud paigutus V rühma. Et sama lugu kordus ka teistes rühmades, siis näis paljudele õigemana legaliseerida kujunenud olukord perioodilise süsteemi enese ümberkujundamisega, mille teostas nimelt Werner (1905. a.).

Kui oli selgunud mitmesuguste aatomite elektronstruktuuride ja nende otsustav mõju elementide omadustele, siis leiti, et just need struktuurid ongi määravateks tunnusteks igasugusel keemilisel süstematiseerimisel. See leidiski oma väljenduse Bohri poolt esitatud perioodilise süsteemi kujus (vt. lk. 223), mis toetus n e u t r a a l s e t e a a t o m i t e elektronstruktuuride analoogiale. Nagu näha süsteemist enesest (vt. ühendusjooni), on jaotus „peamistesse" ja „kõrvalistesse" rühmadesse temas täielikult säilinud.

Elementide perioodilise süsteemi käsitlus oli Bohril aga ometi väga ühekülgne. Tõeliselt võib neutraalsete aatomite kui niisuguste struktuur omada määrava tähtsuse ainult l i h t a i n e t e omaduste ja sääraste reaktsioonide suhtes, mis kulgevad nende osavõtul. Vastupidi, l i i t a i n e t e omadustele ja nendevahelistele reaktsioonidele osutuvad otsustavaks vastavate aatomite struktuurid niisugustes valentsiastmetes, mis




Elementide perioodiline süsteem (Bohri järgi). Joonega piiratud elementidel toimub väljastpoolt teise, kahekordselt piiratuil aga kolmanda elektronkihi täiendumine.

vastavad käsitlusel olevatele ühenditele. Siit järgneb, et elementide perioodilise süsteemi küllalt sügavaks käsitluseks on tingimata tarvilik arvestada aatomite struktuurilisi iseärasusi mitte ainult nende neutraalses olekus, vaid ka kõigil neile iseloomulikel valentsiastmeil.

§ 4. **Elektronanaloogid.** Perioodilisuse-seaduse alusel üldise keemia faktilise materjali arutluse tarvilikuks eelduseks on analoogiliste elementide õige valik. Seda valikut ei tule teha lihtsalt mõnede üksikute omaduste ligiduse alusel, sest elementide analoogia tunnuseks ei tohi olla nende vormiline taolisus, vaid nende *seadusejärgne eripärasus*, mis peegeldab aatomstruktuuride arengut käsitletavas reas. Just need aatomstruktuurid kui elementide keemilist iseloomu määravad tegurid peavadki olema aluseks analoogide õigel valikul.

Kui neutraalsed aatomid ja elementaarsed ioonid (s. o. ioniseeritud aatomid) kujutaksid enesest struktuurituid kerakesi, siis oleksid nende omadused täielikult määratud *ainult* laengute ja raadiuste suurustega. Tegelikult omab ülisuure tähtsuse ikkagi *elektronkihtide struktuur*. Seejuures on mingite keemiliste omaduste avaldumisel otsustav just *kõige välimine kiht*. Aatomite ja ioonide omaduste olenevus väljastpoolt *teisest* kihist on tavaliselt võrreldamatult nõrgem, kusjuures selle kihi struktuuri mõju avaldub seda nõrgemini, mida rohkem elektrone sisaldab kõige välimine kiht (ja vähem — vaadeldav teine kiht). Veel sügavamal asetsevate elektronkihtide struktuurid ei avalda enam peaaegu mingit mõju. Seepärast võib analoogide valikul, kui mitte taotleda erilist täpsust, arvestada ainult väliskihi struktuuri, kuna teine kiht leidku arvestamist ainult korrigeerimiseks.

Vaatleme elemente Mg, Ca ja Zn öeldu taustal. Nullvalentsi (s. o. neutraalsete aatomite) puhul omavad nad kõik väliskihis kaks elektroni. Järelikult võib Ca ja Zn aatomeid võrdse õigusega (kui mitte arvestada teise kihi struktuuri) pidada Mg aatomi analoogideks. Kahevalentse seisukorra puhul on aga olukord teine, kui Mg ja Ca sisaldavad väliskihis kumbki 8 elektroni, Zn aga 18 elektroni. Siin juba osutub Mg analoogiks ainult Ca, aga mitte Zn. Samataolise rühma moodustavad ka elemendid Na, K ja Cu. Erinevus seisab ainult selles, et neutraalsete aatomite väliskihis ainult ühe elektroni esinemise tõttu avaldub teise kihi struktuuri mõju siin nii teravalt kui mitte kuskil teises perioodilise süsteemi kohas. Sellepärast on *aatomite* analoogide seas just Na ja Cu vahel kõige vähem sarnasust.

Mitmesuguses valentsiastmes elemente samataolisuse seisukohalt kõrvutades võib kergesti veenduda, et perioodilise süsteemi rühmades või-

vad esineda kaks erinevat analoogiajuhtu (Nekrassov, 1935. a.). Ühel juhul omavad vaadeldavad elemendid iga antud valentsi puhul välise elektronkihi ühesuguse struktuuri ja seepärast võib neid nimetada täielikeks analoogideks. Siia kuuluvad kõik suurte perioodide üksteise all seisvad elemendid, näiteks ühelt poolt V, Nb, Ta ja teiselt poolt As, Sb, Bi, nagu nähtub allesitatud elektronstruktuuridest:

| V | Nb | Ta | Valents | As | Sb | Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | **−3** | 2, 8, 18, **8** | 2, 8, 18, 18, **8** | 2, 8, 18, 32, 18, **8** |
| 2, 8, 11, **2** | 2, 8, 18, 11, **2** | 2, 8, 18, 32, 11, **2** | **0** | 2, 8, 18, **5** | 2, 8, 18, 18, **5** | 2, 8, 18, 32, 18, **5** |
| 2, 8, **10** | 2, 8, 18, **10** | 2, 8, 18, 32, **10** | **+3** | 3, 8, 18, **2** | 2, 8, 18, 18, **2** | 2, 8, 18, 32, 18, **2** |
| 2, 8, 8 | 2, 8, 18, 8 | 2, 8, 18, 32, **8** | **+5** | 2, 8, **18** | 2, 8, 18, **18** | 2, 8, 18, 32, **18** |

Teisel juhul avaldub väliskihtide elektronstruktuuride ühtlus ainult teatavate valentsiastmete puhul; sellepärast nimetatakse seesuguseid elemente ebatäielikeks analoogideks. Sellised on näiteks fosfori suhtes vanaadium ja arseen:

| Valents | V | P | As |
|---|---|---|---|
| −3 | – | 2, 8, **8** | 2, 8, 18, **8** |
| 0 | 2, 8, 11, **2** | 2, 8, **5** | 2, 8, 18, **5** |
| +3 | 2, 8, **10** | 2, 8, **2** | 2, 8, 18, **2** |
| +5 | 2, 8, **8** | 2, **8** | 2, 8, **18** |

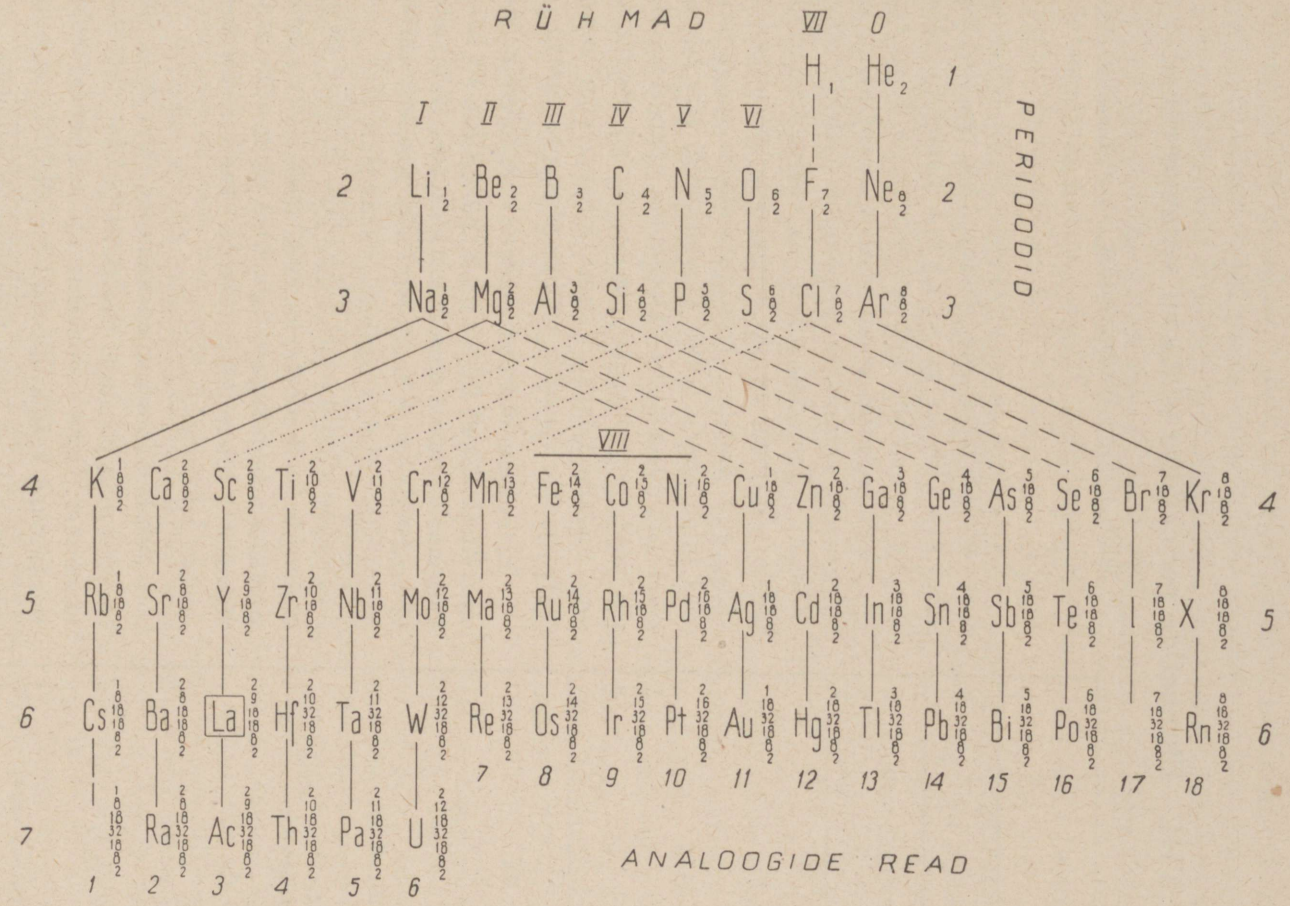
Nagu selgub esitatud tabelist, osutub arseen fosfori analoogiks ainult —3, 0 ja +3 valentsi puhul, aga mitte enam +5 valentsi puhul. Teiselt poolt saab vanaadium, mis madalate valentside puhul ei oma struktuurilist sarnasust fosforiga, +5 valentsi puhul tema vahetuks analoogiks. Täiesti samataolised suhted iseloomustavad ka perioodilise süsteemi III, IV, VI ja VII rühma vastavaid elemente.

Esitatust järgneb, et kõigi valentside jaoks peale rühmanumbrile vastava positiivse (mida võib nimetada karakteerseks ja mis tavaliselt osutub maksimaalselt võimalikuks) kujunevad analoogiliste elementide teatavad read (*A*), mis on aga oluliselt erinevad nendest, mis kujunevad karakteersete elementide jaoks (*B*):

| Rühmad | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *A* | Li<br>Na<br>K<br>Cu | Be<br>Mg<br>Ca<br>Zn | B<br>Al<br>Sc<br>Ga | C<br>Si<br>Ti<br>Ge | N<br>P<br>V<br>As | O<br>S<br>Cr<br>Se | F<br>Cl<br>Mn<br>Br |
| *B* | Li<br>Na<br>K<br>Cu | Be<br>Mg<br>Ca<br>Zn | B<br>Al<br>Sc<br>Ga | C<br>Si<br>Ti<br>Ge | N<br>P<br>V<br>As | (O)<br>S<br>Cr<br>Se | (F)<br>Cl<br>Mn<br>Br |

Mõlemad analoogide rühmitised peegelduvad selgelt lk. 227 esitatud perioodilise süsteemi modifikatsioonis. Sellel on pidevate joontega ühendatud täielikud analoogid, kriipsjoontega — elemendid, mis on analoogilised kõigi valentside puhul peale karakteerse, ja lõpuks punktiiriga — elemendid, mis on analoogilised just karakteerse valentsi puhul (ja ainult selle puhul). Märk [La] tähistab lantaani ja lantaniidide pere elemente. Viimased lülituvad nii vabas olekus kui ka nendele karakteersete kolmevalentsete ioonide kujul täiel määral Sc — Y — La — Ac ritta, mis on väliste elektronkihtide struktuurilt nende sarnane. Süsteemi kasutamisel analoogiliste elementide omaduste kõrvutamiseks on sobivam vaadelda nende ridu suunaga a l t ü l e s. Olgu veel märgitud, et iga analoogide rea number (peale 9, 10 ja 18) vastab otseselt või kümne mahaarvamisel rühmanumbrile. Sellepärast lülitab näiteks kolmas rühm enesesse 3. ja 13. rea, neljas — 4. ja 14. rea jne. Et kõnealune perioodilise süsteemi modifikatsioon arvestab elementide elektronstruktuure mitte ainult neutraalsete aatomite puhul, vaid ka kõigi neile iseloomulikkude valentsiastmete puhul, siis on ta kõige sobivamaks aluseks keemilise materjali süstematiseerimisel.

1) Täindavat arutlust nõuab v e s i n i k u asukoha määramine süsteemis. Tema struktuuri v o r m i l i s e vaatluse alusel peaks ta olema liitiumi analoog. Peab aga arvestama, et välise elektronkihi iseloom ei määra mitte iseenesest elementide analoogiat, vaid ainult struktuuride a r e n g u üldise seaduspärasuse alusel. Viimasega kooskõlas on analoogiliste elementide puhul perioodivahetus 2 → 1 seotud tuuma positiivse laengu kui ka väliste elektronide arvu vähenemisega k a h e k s a ühiku võrra (Ne → He). Sellepärast on vesiniku neutraalne aatom tõepoolest f l u o r i aatomi analoogiks. Negatiivse valentsi puhul suhtub vesinik fluorisse täiesti samuti kui He Ne-sse, $Li^+$ ja $Na^+$-sse jne.; positiivse puhul (olles paljas prooton) ei või vesinik üldse omada analooge teiste elementide hulgas ja esineb täiesti erakuna. Niisiis on vesinik üldiselt e b a t ä i e l i k u k s f l u o r i a n a l o o g i k s, aga tema sarnasus esimese rühma elementidega omab puhtvormilise iseloomu, sest see on erakordselt tingitud hüdroonium-iooni tekkimise kergusest.




Joon. 125-b. Elementide perioodiline süsteem (Nekrassov'i järgi).

## VIII. Elementide perioodilise süsteemi seitsmes rühm.

VII

| | | |
|---|---|---|
| | *1* | |
| | **H** | |
| | 1,0080 | 1 |
| | *9* | |
| | **F** | 7 |
| | 19,000 | 2 |
| | *17* | |
| | **Cl** | 7 |
| | | 8 |
| | 35,457 | 2 |
| *25* | | |
| 2 | | |
| 13 **Mn** | | |
| 8 | | |
| 2 | | |
| 54,93 | | |
| | *35* | 7 |
| | **Br** | 18 |
| | | 8 |
| | 79,916 | 2 |
| *43* | | |
| 2 | | |
| 13 **Ma** | | |
| 18 | | |
| 8 | | |
| 2 | | |
| | *53* | |
| | **J** | 7 |
| | | 18 |
| | | 18 |
| | | 8 |
| | 126,92 | 2 |
| *75* | | |
| 2 | | |
| 13 **Re** | | |
| 32 | | |
| 18 | | |
| 8 | | |
| 2 | | |
| 186,31 | | 7 |
| | *85* | 18 |
| | | 32 |
| | | 18 |
| | | 8 |
| | | 2 |

Selle rühma elementidest on vesinikku juba eespool vaadeldud. Temale vahetult järgnevad elemendid — F, Cl, Br ja J — kannavad üldnime halogeenid ja on üksteisele terve rea omaduste poolest lähedased. Rühma teise osa moodustavad mangani alarühma elemendid (Mn, Ma, Re) on samuti mitmeti üksteisele lähedased.

Nagu esitatud elektronstruktuurist näha, on halogeenide aatomitele iseloomulik 7-elektroniline väliskiht. Toetudes sellele on võimalik märkida mõningaid jooni nende keemilises iseloomus: et välise kihi stabiilse konfiguratsiooni saavutamiseks tuleb puudu ainult üks elektron, siis peavad kõige tüübilisemateks halogeenide ühenditeks olema need, milledes nad osa etendavad ühevalentsete metalloididena. Teisest küljest võib nende maksimaalne võimalik valents tõusta seitsmeni.

Erinev on olukord mangani alarühmas. Siin on mittetäielikud juba kaks välist kihti. Et kõige kaugemal tuumast on ainult 2 elektroni, ei tarvitse viimaste sidumise tendents kuigi teravalt väljendatud olla. Just vastupidi, valentssidemete moodustumisel võivad peale kahe kõige välimise sellest osa võtta ka 5 elektroni järgmisest kihist. Sellepärast võime mangani alarühma elementide maksimaalset võimalikku valentsi samuti võrdseks arvata seitsmega.

Nõnda siis erinevad kummagi alarühma elemendid oma põhiliste tunnuste poolest tugevasti üksteisest: kuna halogeenid on esijoones iseloomustatavad väljakujunenud metalloididena, esinevad mangan ja tema analoogid metallidena.

§ 1. **Halogeenid.** Siia kuuluvad elemendid ei esine vabalt looduses, vaid eranditult sooladena. Sellest ka nende nimetus: halogeenid *). Nendest on looduses kõige enam levinud kloor (0,09%), sellest mõnevõrra vähem esineb fluor (0,03%), veel vähem broom ($1.10^{-4}$%) ja eriti vähe jood ($8.10^{-7}$%) **).

1) Kloori avastas Scheele 1774. a., joodi — Courtois 1811. a., broomi — Balard 1826. a. Fluori sai esimest korda puhtas olekus Moissan 1886. a.

Fluor esineb peaasjaliselt mineraal sulapaona ($CaF_2$), moodustades tihti suuri lademeid. Ülejäänud halogeene esineb, otse vastupidi, hoopis hajusalt: väikeste kogustena leidub neid väga mitmesugustes maakera koore kivimites. Vee toime tagajärjel on kloori, broomi ja joodi ühendid paljude tuhandete aastate kestel kivimite murenemisel ja nende lahustuvate osade väljauhtumisel meredesse kandunud. Merede kuivamise tagajärjel on paljudes kohtades maakeral suured NaCl lademed tekkinud, ja need ongi põhiliseks tooraineks kõigi klooriühendite saamisel. Nende lademete ülemistes kihtides leidub mõnikord broomisoolade laamu, milledest toodetaksegi enamik broomiühendeid. Peamiseks joodi saamise allikaks on Tšiili (Lõuna-Ameerika) salpeetri ($NaNO_3$) lademed, mis sisaldavad naatriumjodaadi — $NaJO_3$ lisandeid (0,1—0,2%). Merevesi sisaldab umbes 0,000005% joodi, mida mõningad vetikad sealt vastu võtavad ja vahel nimetamisväärsete kogustena enestes talletavad. Nii sisaldab näiteks Jaapani ja Hiina elanikkonna poolt laialdaselt toiduks kasutatav lehtadru ehk laminaar (joon. 126) õhukuivas olekus u. 0,5% joodi ja on heaks tooraineks joodi tootmisel.

2) Inimese organismis esineb fluoriühendeid luude ja hammaste koostises. Eriti suur on fluori suhteline sisaldis hammaste emailis. Broomiühendite füsioloogiline osa ei ole veel küllaldaselt selgitatud. Talletudes peamiselt kilpnäärmes, etendavad joodiühendid tähtsat osa ainevahetuse reguleerimisel. Joodi puudus inimese organismis põhjustab haigust, mida nimetatakse struumaks ehk hõõtsikuks. Selle haiguse all kannatab mõnikord kogu elanikkond niisugustes kohtades (peamiselt meredest eemal asuvail kõrgustikel), kus vesi ja toit sisaldavad liiga vähe joodi. Lehmade söötmisel joodi sisaldavate vetikatega suureneb piimaand, lammastel aga kiireneb villakasv. On olemas vihjeid ka sellele, et kui mullale vähesel määral lisada joodiühendeid, siis võib tõusta ka kultuurtaimede viljakus.

Maomahl sisaldab vaba HCl (koguses umbes 0,5%), mis etendab tähtsat osa, sest et ta ühelt poolt soodustab toidu seedimist, teiselt poolt aga hävitab mitmesuguseid haigusitekitavaid baktereid (koolera-, tüüfusepisikuid jne.). Kui viimased

*) Kreeka ἁλογενής= soolatekitav.

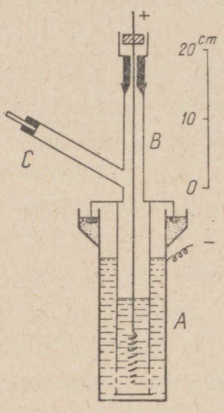
**) Siin kui ka edaspidises käsitluses toodud andmed maakera kõvas koores esinevate elementide kohta (Noddack, 1934. a.) on alati väljendatud aatomprotsentides (vt. II, § 3).

satuvad makku ühes suure koguse veega, siis säilivad nad seal (HCl-lahuse lahjendamise tagajärjel) elusatena ja kutsuvad esile organismi haigestumise. Sellepärast on epideemiate korral toores vesi eriti kardetav. HCl-lahuse kontsentratsiooni ajutine suurenemine maos annab ennast tunda „kõrvetistena", mida saab kõrvaldada, kui vähesel määral sisse võtta $NaHCO_3$-lahust (soodavett). Soolhappe soolasid leidub ka veres.

Kõigi fluori derivaatide peamiseks allikaks on $CaF_2$, mille leiukohad esinevad NSVL-s Baikali-tagusel maa-alal ja Kesk-Aasias. Põhiliseks broomiühendite tootjaks maailmas on Saksamaa. NSVL-s saadakse neid Krimmi (Saki) soolajärvede veest. Tähtsaimaks joodi allikaks NSVL-s on nafta leiukohtade (Bakuu) veed, mis sisaldavad küllalt suurel hulgal joodi ühes broomi ja mõningate teiste elementidega.



Joon. 126. Lehtadru ehk laminaar.




Joon. 127. Elektrolüüsor fluori saamiseks.

Vabadest halogeenidest ei ole ainult fluor senini praktilist rakendamist leidnud; seda on põhjustanud üksnes raskused temaga töötamisel. Kloori kasutatakse väga suurel hulgal paberimassi ja kangaste pleegitamiseks, joogivee steriliseerimiseks, põllumajanduslike kahjurite vastu võitlemisel ja keemiatööstuse mitmesugustes harudes terve rea ülitähtsate toodete valmistamisel. Broomi tarvitatakse paljude kunstlikkude värvide ja farmatseutiliste preparaatide valmistamisel. Joodi kasutatakse (10% piirituselahusena — joodtinktuurina) haavade steriliseerimiseks ja teda leidub paljude tähtsate farmatseutiliste preparaatide koostises. Vabad halogeenid (peaasjaliselt kloor) omavad hiiglatähtsuse ka sõjatööstuses. Üldiseks nende saamise viisiks on nende soolade e l e k t r o -

lüüs lahuses või sulatatud olekus. Seejuures eraldub anoodile vastav vaba halogeen.

3) Põhiliseks raskuseks fluori elektrolüütilisel saamisel on sobiva materjali leidmine nõude ja elektroodide jaoks, sest fluor söövitab klaasi ja ühineb erakordselt kiiresti peaaegu kõigi metallidega. Teataval määral kaitsevad mõnede metallide pinnale tekkivad fluoriühendid niiskuse täieliku puudumise korral neid siiski edaspidise söövituse eest. Sobiv laboratoorne seadeldis fluori saamiseks on antud joonisel 127. Elektrolüüsiks kasutatakse kergesti sulavat segu koostisega KF · 3HF, mis asetatakse katoodi ülesandeid täitvasse välisesse vasknõusse *A*. Vasktorusse *B*, mille alumise osa külgseinad on varustatud avadega, asetatakse jämedast nikkeltraadist anood. Tekkiv fluor eraldub toru *C* mööda. Kõik seadeldise üksikute osade ühenduskohad tihendatakse $CaF_2$ topistega ja PbO-st ning glütseriinist valmistatud määrdega.

Praktiliselt tähtsaimaks kõigist halogeenidest osutub kloor, mille ülemaailmne päevane toodang tõuseb 500 tuhandele tonnile. Praegusel ajal saadakse teda tehnikas peaaegu eranditult kangest NaCl-lahusest elektrolüüsi teel. Seejuures eraldub anoodile kloor (skeemi $2Cl' = Cl_2 \uparrow + 2\ominus$ järgi), katoodile aga tekib NaOH. Saadud kloor tiheneb rõhu all kollaseks vedelikuks juba tavalisel temperatuuril. Teda transporditakse rauast balloonides, kus ta on suletud 6-atmosfäärilise rõhu alla.

Peale elektrolüüsi võib vabu halogeene (peale fluori) saada mõne küllalt kergesti hapnikku äraandva aine ($KMnO_4$, $MnO_2$, $PbO_2$ jne.) toimel vastavaisse halogeenvesinikhappeisse (HCl, HBr, HJ) või väävelhappe manulusel nende sooladesse, näiteks järgmiste reaktsioonide järgi:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$
$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

Sel teel tavaliselt saadaksegi kloor laboratooriumis. Oksüdeerijaks kasutatakse kõige sagedamini $MnO_2$ või $KMnO_4$. Viimasega toimub reaktsioon märksa energilisemalt.

Vaba broomi või joodi saamiseks kasutatakse kõige sagedamini nende väljatõrjumist sooladest klooriga; näiteks:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$
$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$$

Broom eraldub seejuures raske pruunikaspunase vedelikuna, jood aga tahkes olekus. Broomi aastane maailmatoodang ulatub mitmele tuhandele tonnile, joodi oma u. 1 tuh. tonnile.

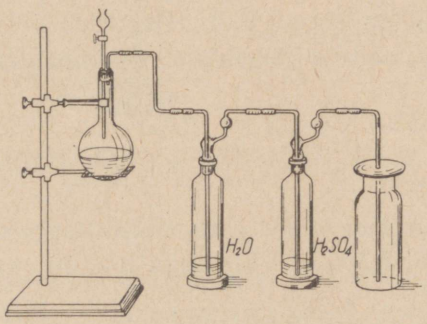
Et tahke joodi aururõhk on väga suur, siis soojendamisel ta tavaliselt s u b l i m e e r u b, s. o. läheb otse üle gaasilisse olekusse, ilma vahepealse veeldumiseta. Aur sadestub nõu jahedatele osadele, moodustades ilusaid kristalle. Tehnilise joodi sublimatsiooni (ettevalmistavalt segatud vähese KJ-ga) kasutatakse tema puhastamiseks.

Kõigil halogeenidel on terav lõhn. Nende sissehingamine tekitab hingamisteede põletikku ja kopsukudede söövitust (eriti tugevasti mõjub fluor). Juhul, kui organism on klooriga või broomiga tugevasti mürgistunud, kasutatakse vastumürgina veeaurude sissehingamist ühes vähese ammoniaagi (nuuskpiirituse) lisandiga.

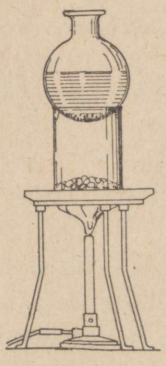
***Katse 1.*** K l o o r i  s a a m i n e. Kolbi (joon. 128) kallatakse kontsentreeritud HCl, tilklehtrisse — kanget $KMnO_4$-lahust (või puistatakse kolbi peenestatud $KMnO_4$ ja lehtrisse kallatakse kontsentreeritud HCl). Lehtri kraani veidi avades lastakse $KMnO_4$-lahust tilkadena soolhappesse. Tekib järgmine reaktsioon:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 \uparrow + 8H_2O$$

Kohe hakkab eralduma kloor ühtlase vooluna. Kloor vabastatakse HCl-st, juhtides teda läbi pesupudelis (nn. Drechsel'i pudelis) oleva vee, seejärel läbi kange $H_2SO_4$ (kuivatamiseks) ja täidetakse temaga siis mitu purki. Lõpuks tuleb klooriga küllastada vähene hulk vett (kolvikeses), sest ka kloorvesi on vajalik. Katse sooritatakse tõmbekapis.




Joon. 128. Kloori saamine.



Joon. 129. Joodi sublimeerimine.

4) Varemal ajal kõige sagedamini kasutatud meetod tehniliseks kloori saamiseks oli nn. D e a c o n'i  m e n e t l u s, mis seisis gaasilise kloorvesiniku oksüdeerimises õhuhapnikuga reaktsiooni

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + Cl_2$$

järgi. Juhtides neid gaase katalüsaatorile ($CuCl_2$-ga immutatud telliskivi või asbest) temperatuuril kuni 450°, on saadud kloori u. 70% teoreetilisest.

*Katse 2.* B r o o m i  s a a m i n e. Kangele KBr-lahusele lisatakse tilkhaaval kloorvett. Sel puhul värvub vedelik broomilahuse tekkimisel vees (broomvesi) algul pruunikaspunaseks, hiljem aga kogunevad nõu põhja tumepruunid broomitilgad. Katse tuleb teostada tõmbekapis.

5) Kloori abil väljatõrjumise teel saadav broom sisaldab mõnevõrra kloori. Selle broomi puhastamiseks toimitakse temasse kontsentreeritud $CaBr_2$-lahusega, kusjuures kloor tõrjub broomi välja reaktsiooni

$$CaBr_2 + Cl_2 = CaCl_2 + Br_2$$

järgi. Lahuse tugeval lahjendamisel eraldub broom raske kihina põhja. Lõplikuks puhastamiseks destilleeritakse ta pärast ettevalmistavat kuivatamist.

6) Nagu juba nimetatud, on põhiliseks joodi tootmise allikaks tšiili salpeetris lisandina esinev $NaJO_3$. Pärast salpeetri peamassi kristallimist emalahuse töötlemisel naatriumsulfiti ning naatriumvesiniksulfitiga saadakse temast jood järgmise reaktsiooni järgi:

$$2NaJO_3 + 3Na_2SO_3 + 2NaHSO_3 = 5Na_2SO_4 + H_2O + J_2 \downarrow$$

Et jood on vees peaaegu lahustumatu, sadestub ta põhja.

7) Joodi saamisel vetikate tuhast (mis sisaldab 2—3% joodi sooladena) toimitakse sellesse tuhasse veega ja jäetakse ta pärast lahuse aurutamist kristalluma. Seejuures sadestub enamik tuhas leiduvat NaCl ja $Na_2SO_4$, joodisoolad aga kui kergemini lahustuvad jäävad emalahusesse. Jood vabaneb selle järel emalahuse töötlemisel kloori või $MnO_2$ ning $H_2SO_4$-ga.

*Katse 3.* J o o d i  s u b l i m e e r i m i n e. Keeduklaasi põhja asetatakse vähesel määral $J_2$ ja KJ segu (joon. 129). Nõu kaetakse kolviga, millesse on jahutamise otstarbel kallatud vett. Kui purk on asetatud liivavanni (tass või pann liivaga), hakatakse vanni soojendama. Siis aurub jood ja sadestub seepeale kristallidena kolvi põhja.

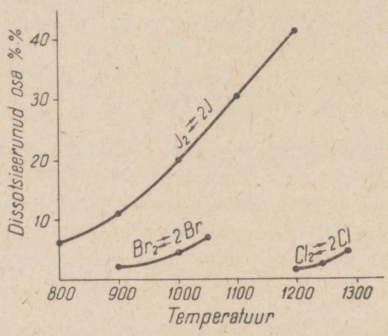
8) Soojushulka, mis on tarvilik aine üleviimiseks tahkest olekust gaasilisse, nimetatakse s u b l i m a t s i o o n i s o o j u s e k s. Joodi puhul on see:

$$[J_2] + 15 \text{ kcal} = (J_2)$$

9) Juba kümnetuhandikkudes protsentides õhule lisandatud kloorisegu ärritab hingamiselundeid, kuna aga niisuguse õhu sissehingamine, milles on 0,1% või enam kloori, toob kiiresti lämbumissurma. Terava mürgistuse tunnuseks on piinav köha. Krooniline kloormürgistus kutsub esile kestvad seedehäired, üldise kõhnumise ja enneaegse vanaduse. Broomiaurude füsioloogiline mõju on väga sarnane kloori toimega. Joodi mürgine mõju avaldub juba märksa nõrgemini. Kestval joodiga töötamisel võivad haiguslikest nähtustest kõige sagedamini esineda nohu ja silmade ning naha põletik.

Kõigi halogeenide molekulid on gaasilises olekus kaheaatomilised. Nende füüsikalised omadused muutuvad regulaarselt ühes molekulkaalu suurenemisega, nagu see nähtub lk. 234 esitatud tabelist (milles on toodud ka vesiniku füüsikalisi konstante).

| Keemiline valem | Molekulkaal (ümardatud) | Normaalsetes tingimustes | | Sulamis-temperatuur | Keemis-temperatuur |
|---|---|---|---|---|---|
| | | agregaatolek | värvus | | |
| $H_2$ | 2 | gaasiline | värvusetu | — 257⁰ | — 253⁰ |
| $F_2$ | 38 | gaasiline | nõrk rohekas-kollane | — 223⁰ | — 188⁰ |
| $Cl_2$ | 71 | gaasiline | kollakas-roheline | — 103⁰ | — 34⁰ |
| $Br_2$ | 160 | vedelik | punakas-pruun | — 7⁰ | + 59⁰ |
| $J_2$ | 254 | tahke | mustjas-violetne | + 113,5⁰ | + 184,5⁰ |




Joon. 130. Halogeenide termiline dissotsiatsioon.

Küllaldasel halogeenide soojendamisel toimub nende molekulide termiline dissotsiatsioon aatomiteks. Kõige kergemini lagundub $J_2$, kõige raskemini $Cl_2$ (fluori kohta ei ole andmeid). Üksikute halogeenide dissotsiatsiooni olenevus temperatuurist on näidatud joonisel 130.

On ilmne, et termiline dissotsiatsioon areneb seda kergemini, mida väiksem on energiahulk, mis on nõutav molekulide lagundumisel aatomiteks. Alljärgnevas tabelis on üksikute halogeenide (ja vesiniku) aatomituumade vahekaugused kõrvutatud nende molekulide dissotsiatsioonienergiaga. Neist andmeist nähtub, et kõnealused molekulid on seda püsivamad, mida väiksemad on neid moodustavate aatomite tuumade vahekaugused.

Dissotsiatsioonienergia ja aatomite tuumade vahekaugused.

| | $H_2$ | $F_2$ | $Cl_2$ | $Br_2$ | $J_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aatomituumade vahekaugus | 0,74 | 1,45 | 1,99 | 2,28 | 2,67 | Å |
| Molekuli dissotsiatsioonienergia | 103 | 64 | 58 | 46 | 36 | kcal/g-mol |

Üks ruumalaühik vett lahustab normaalsetes tingimustes ligi kaks ruumalaühikut kloori. Märksa vähem lahustub ta küllastatud NaCl-lahuses; sellepärast on kasulik vett asendada viimasega, kui tahetakse kloori vedeliku pinnale koguda. Harilikes tingimustes lahustub broom 100 ml vees koguseliselt u. 3,5 g, jood — u. 0,03 g. Erikaal on broomil 3,19 (0⁰ temperatuuril), joodil 4,94.

10) Kui kloori juhtida kuni 0⁰-ni jahutatud vette, siis eraldub temast kollakas kristallhüdraat koostisega $Cl_2 \cdot 6H_2O$. Samuti on tuntud punane broomi kristall-

hüdraat — $Br_2 \cdot 8H_2O$. Mõlemad ained on õige labiilsed ja lagunevad kergesti jälle halogeeniks ja veeks.

11) Märksa paremini kui vees lahustuvad kloor, broom ja jood mõnedes orgaanilistes lahustites. Kõige sobivam on kloori lahustamiseks süsiniktetrakloriid ($CCl_4$). Broomi ja eriti joodi jaoks, olenevalt nende vähemast keemilisest aktiivsusest, võib kasutada ka rida teisi orgaanilisi aineid.

12) Et halogeenid lahustuvad orgaanilistes lahustites paremini kui vees, läheb suur osa halogeenist vesilahuse kokkupuutumisel orgaanilise lahustiga üle viimasesse. Seejuures osutub, et halogeen *jaguneb* mõlemate lahustite (orgaanilise ja vee) vahel rangelt kindlas vahekorras. Näiteks broomi ja väävelsüsiniku ($CS_2$) puhul jääb väävelsüsiniku faasis broomi kontsentratsiooni *vahekord* tema kontsentratsiooniga vees ka kõige erinevamate lahustunud broomi üldkoguste puhul püsivaks ja võrdseks u. 80-ga. Neis kahes teineteisega mitteseguneva lahustis jaotunud aine *kontsentratsiooni vahekorra püsivuses* peitubki nn. *jaotumisseadus*. Viimane on aga õige ainult sel juhul, kui jaotuv aine omab mõlemas faasis sama koostise (näit. koosneb molekulidest) ega mõju lahustitesse keemiliselt. Number 80 nimetatakse *jaotumiskoefitsiendiks*. Selle suurus on (püsiva temperatuuri puhul) antud süsteemile iseloomulik: lahusti *A* — jaotuv aine — lahusti *B*. Nii näiteks sel korral, kui väävelsüsinik asendatakse süsiniktetrakloriidiga, osutub broomi jaotumiskoefitsient võrdseks u. 30-ga. Jaotumisel on suur tehniline tähtsus, sest et ta sagedasti võimaldab lahustunud ainet lahusest teise lahusti abil välja võtta. Kui eraldatav aine esines seejuures esialgu segus teistega, siis läheb sel teel, et lahus teise vastava mitteseguneva lahustiga läbi töötatakse, sagedasti korda teda lisanditest eraldada.

***Katse 4.*** *Broomi jaotumine kahe lahusti vahel.* Lahustuslehtrisse valatakse veidi broomi lahjendatud vesilahust, mis omab punakasoranži värvuse. Pärast seda kui lehtrisse on lisatud väävelsüsinikku (või kloroformi, bensiini, bensooli vms.) ja see tugevasti läbi loksutatud, jaguneb vedelik seistes kaheks kihiks; suurem osa broomi jääb nimelt väävelsüsinikusse, kuna vesilahuse värvus muutub märksa heledamaks. Kui väävelsüsiniku kiht lahusest välja lastakse ja see lehtris asendatakse värske väävelsüsinikuga, siis on võimalik vesilahust peaaegu täielikult värvusetuks muuta, s. o. temast tegelikult eraldada kogu broom. Katse tuleb läbi viia ainult head tõmmet kasutades ja eemal tulest, sest et väävelsüsiniku aurud kergesti süttivad.

***Katse 5.*** *Joodi jaotumine kahe lahusti vahel.* Kui katseklaasis joodi lahust väävelsüsinikus (kloroformis vms.) veega tugevasti loksutada, siis jääb veekiht peaaegu värvusetuks, sest jaotumiskoefitsient on antud juhul väga suur (u. 600). Olukord muutub aga põhjalikult, kui puhta vee asemel võtta märksa paremini joodi lahustav KJ-lahus. Suur osa joodi läheb nüüd veekihti ja see omandab pruuni värvuse. Katse tuleb, nagu eelminegi, sooritada tõmbekapis ja eemal tulest.

Kõik halogeenid on keemiliselt aktiivsed elemendid, kusjuures nad keemilistes protsessides *liidavad* endi külge tavaliselt ühe elektroni, s. o. esinevad metalloididena. Kõige ägedamalt reageerib fluor, kõige aeglasemalt jood, nagu see nähtub näiteks allpooltoodud tabelist, milles on

näidatud aine ühe gramm-molekuli tekkesoojus Na ühinemisel vastava halogeeniga reaktsiooni

$$2Na + Hal_2 = 2NaHal$$

järgi, kus Hal on mingi halogeen.

NaHal-ühendi tekkesoojus:

| Hal | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| Tekkesoojus (kcal/g-mol) | 136 | 98 | 91 | 77 |

Ühe või teise halogeeni keemilist aktiivsust võib kvantitatiivselt iseloomustada tema keemilise suguluse suuruse alusel elektroniga, s. o. selle energiahulgaga, mis eraldub liialise elektroni ühinemisel vastava neutraalse aatomiga. On ilmne, et ka vastupidi — elektroni äravõtmisel negatiivsest ioonist — tuleb täpselt niisama palju energiat kulutada. Elektroni keemilise suguluse suurus väljendatakse kalorites ja seatakse suhtumusse halogeeni ühe gramm-aatomiga. Alltoodud tabelikeses on kõrvutatud halogeenide ioonide raadiused ja näidatud, kui suur on keemiline sugulus elektroniga. Selgub, nagu võikski oodata: mida suurem on iooni raadius, s. o. mida kaugemal tuumast asetseb viimane elektron, seda vähem püsiv ta on, s. o. seda vähem on antud neutraalse aatomi keemiline sugulus elektroniga.

Halogeenide keemiline sugulus elektroniga.

| Halogeen | F | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| Iooni raadius (Å) | 1,33 | 1,81 | 1,96 | 2,20 |
| Keemiline sugulus elektroniga (kcal) | 95 | 87 | 82 | 74 |

13) Kahjuks ei ole kuni praeguse ajani küllalt täpset eksperimentaalset meetodit elektronide keemilise suguluse suuruse vahetuks määramiseks. Siiski on teatavail juhtudel võimalik seda kaudsel teel määrata Hessi seaduse alusel. Nii näiteks võib keemilist sugulust kloori (analoogiliselt ka teiste halogeenide) elektroniga arvutada sel teel, et jälgitakse NaCl tekkimise reaktsiooni üksikute astmete viisi.

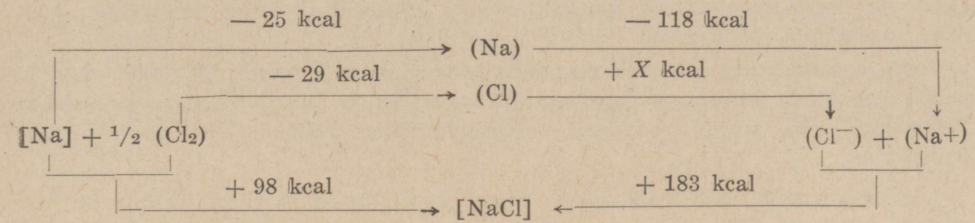
1) $[Na] = (Na) - 25$ kcal (sublimatsioonisoojus)
2) $1/2(Cl_2) = (Cl) - 29$ kcal (dissotsiatsioonisoojus)
3) $(Na) = (Na^+) + \ominus - 118$ kcal (ionisatsioonienergia)
4) $(Cl) + \ominus = (Cl^-) + X$ kcal (otsitav keemiline sugulus elektroniga)
5) $(Na^+) + (Cl^-) = [NaCl] + 183$ kcal (kristallivõre energia)

Kokku: $[Na] + 1/2\ (Cl_2) = [NaCl] + (X + 183 - 118 - 29 - 25)$ kcal

Teiselt poolt võrdub katse teel vahetult kindlaksmääratav NaCl elementidest tekkimise soojus

$$[Na] + 1/2(Cl_2) = [NaCl] + 98 \text{ kcal}$$

Järelikult Hessi seaduse järgi $X + 183 - 118 - 29 - 25 = 98$, kus $X = 87$ kcal. Kogu protsesside tsükli (nn. B o r n'i t s ü k l i) võib edasi anda järgneva skeemi kujul:




***Katse 6.*** K l o o r i ü h e n d n a a t r i u m i g a. Väike tükike metallilist naatriumi puhastatakse hoolikalt filterpaberi abil petrooleumist (mille all teda hoitakse) ja süüdatakse raudlusikal põleti leegil põlema. Pärast seda kui lusikas on koos naatriumiga purki asetatud, milles leidub kloori, põleb naatrium edasi, kusjuures purgi siseseinad kattuvad valgete NaCl kristallidega. Reaktsioon toimub väga suure soojuseeraldumisega ja sellepärast läheb purk sagedasti lõhki. Nii see kui ka üldiselt kõik katsed kloori ja broomiga peab teostatama e r a n d i t u l t t õ m b e k a p i s.

***Katse 7.*** T i n a p õ l e m i n e k l o o r i s. Põleti leegil kergelt soojendatud metallilise tina õhuke leht (tinapaber) süttib kloori keskkonnas, moodustades õhus tugevasti suitsevad kloriiditilgad:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

Täpselt samuti põlevad vase- või alumiiniumilehed, moodustades vastavaid klooriühendeid:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \text{ ja } 2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$

***Katse 8.*** A n t i m o n i p õ l e m i n e k l o o r i s. Kõrgesse klooriga täidetud purki (liivaga põhjas) visatakse väikeste näputäite viisi metallilise antimoni peent pulbrit (parem kergelt soojendatult). Pulber süttib klooris ja põleb sädemetena, tekitades valget suitsu, mis kujutab endast antimontrikloriidi ja -pentakloriidi segu; need tekivad reaktsiooni

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3 \text{ ja } 2Sb + 5Cl_2 = 2SbCl_5$$

järgi.

***Katse 9.*** F o s f o r i p õ l e m i n e k l o o r i s. Võetakse natuke punase fosfori pulbrit, süüdatakse raudlusikal põlema ja paigutatakse klooriga täidetud purki. Algab äge põlemine, mille kestel tekivad fosfortrikloriid ja -pentakloriid.

***Katse 10.*** A l u m i i n i u m i p õ l e m i n e b r o o m i s. Võetakse veidi metallilise alumiiniumi pulbrit, soojendatakse katseklaasis ja kallatakse siis teise katseklaasi, milles on õige vähesel määral kergelt soojendatud broomi. Ilusa sädeleva põlemise tagajärjel moodustub alumiiniumbromiid:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

***Katse 11.*** V a s e p õ l e m i n e b r o o m i s. Kergelt soojendatud katseklaasi, milles on pisut broomi, pannakse varemalt soojendatud õhuke vaseleht (või vasktraat). Toimub äge vase põlemine $CuBr_2$ tekkides. Katseklaas tavaliselt puruneb.

*Katse 12.* Tsingi ühinemine joodiga. Portselankausis segatakse tublisti läbi koguke pulbrisarnast tsinki (tsingitolmu) väga peeneks hõõrutud joodiga. Kui nüüd segule tilgutada mõni tilk vett, toimub küllalt äge $ZnJ_2$ tekkimise reaktsioon. See reaktsioon näitab ilmekalt vähese (riismelise) hulga kõrvaliste ainete mõju keemilisele protsessile.

Nagu näitab katse, esineb vesi katalüsaatorina mitte ainult sel juhul, vaid ka paljude metallide ühinemisel klooriga, mis täiesti kuivas olekus nendega ei reageeri. Sellepärast ongi võimalik hoolikalt kuivatatud kloori hoida ja transportida raudballoonides.

Halogeenide reas, mis algab fluoriga ja lõpeb joodiga, viib keemilise suguluse vähenemine elektroni suhtes kahesugusele tulemusele: ühelt poolt väheneb nende elementide ja ühendite arv, milledega üldse vahetult reageerib antud halogeen, teiselt poolt väheneb reaktsioonide eneste ägedus, nagu see nähtub näiteks soojuse tekkimisest ülaltoodud reaktsioonides naatriumi ühinemisel mitmesuguste halogeenidega. Fluor ühineb vahetult peaaegu kõigi elementidega, kuna joodi reageerimisvõime on juba märksa piiratum. Kloor ja broom omavad vahepealse koha. Olgu eriti tähendatud, et praktiliselt tähtsaim halogeen — kloor — ühineb vahetult peaaegu kõigi tavaliste metallidega (mõnel juhul ainult vee manulusel või soojendamisel) ja kõigi metalloidsete elementidega, välja arvatud C, N ja O.

Erinevast keemilisest sugulusest elektroniga on tingitud ka see, et ühed halogeenid teisi nende ühenditest välja tõrjuvad. Et kloor broomi ja joodi välja tõrjub, sellest oli juttu juba eespool. Niisama kergesti tõrjub omakorda fluor kloori välja.

*Katse 13.* Reaktsioon broomi avastamiseks. Kui $Br'$ (või $J'$) sisaldavale lahusele lisada natuke kloorvett ja selle järel mingisugust veega mittesegunevat orgaanilist lahustit, siis läheb eralduv $Br_2$ (või $J_2$) viimasesse üle ja värvib selle vastavavärvuseliseks. Seda kasutatakse $Br'$ (või $J'$) avastamiseks keemilise analüüsi teel.

KBr-lahusega katseklaasi lisatakse veidi bensooli (või väävelsüsinikku, bensiini vms.) ja selle järel natuke klooriga küllastatud vett (kloorvett). Pärast katseklaasi sisu loksutamist muutub bensoolikiht oranžkollaseks, mis ongi uuritavas lahuses broomisoolade esinemise tunnuseks.

Peale kahest mingi halogeeni ühesugusest aatomist koosneva molekuli esineb ka halogeenide ühendeid üksteisega. Kõik need saadakse vastavate halogeenide vahetul vastastikusel toimel ja esinevad vähepüsivate ainetena. Praktiliselt rakendamist on nendest seni leidnud ainult $JCl_3$, mis kujutab endast kollaseid ebaselgeid, soojendamisel lagunevaid kristalle. Teda kasutatakse mõnikord vaba joodi asemel haavade desinfitseerimisel. Teiste tuntud halogeenide omavaheliste ühendite tähtsamad füüsikalised omadused on kõrvutatud järgnevas tabelis. Peale tabelis

toodud ainete on tuntud ka BrCl, mis tekib osaliselt broomi mõjustamisel gaasilise klooriga.

| Omadused | ClF | $ClF_3$ | BrF | $BrF_3$ | $BrF_5$ | $JF_5$ | $JF_7$ | JCl | JBr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Agregaatolek harilikes tingimustes. . . | gaas | gaas | vedelik | vedelik | vedelik | vedelik | gaas | tahke | tahke |
| Värvus . . | värvusetu | rohekas | punane | rohekaskollane | värvusetu | värvusetu | värvusetu | punane | punakasvioletne |
| Sulamistäpp . . . | $-156^0$ | $-83^0$ | $\sim -33^0$ | $+9^0$ | $-61^0$ | $+10^0$ | $+6^0$ (rõhu all) | $+27^0$ | $\sim +40^0$ |
| Keemistäpp | $-100^0$ | $+12^0$ | $\sim +20^0$ | $+127^0$ | $+41^0$ | $+98^0$ | $+4{,}5^0$ | $\sim 100^0$ | $+116^0$ |

Keemiliselt on halogeenide omavahelised ühendid erakordselt kõrge reageerimisvõimega. Eriti suur on see $ClF_3$-l, mille aurudes näiteks klaasvatt otsekohe ise süttib. Peaaegu niisama ägedalt reageerivad $ClF_3$-ga ka niisugused iseenesest erakordselt püsivad ained nagu MgO, CaO, $Al_2O_3$ jne.

14) Mõnedel käsitletud ühenditel omab keemiline side niivõrd tugevasti arenenud polaarse iseloomu, et nende lahused küllalt kõrge dielektrilise konstandiga lahustis juhivad elektrivoolu. Vahetult on seda tähele pandud JCl ja $JCl_3$ puhul vedelas $SO_2$-s, kus jood eraldub katoodile, kloor anoodile. Joodmonokloriid (JCl) juhib elektrit ka sulatatud olekus, kusjuures jood samuti eraldub katoodile, kloor anoodile.

Peale mõnede soolade osutuvad praktiliselt tähtsamateks halogeenide ühenditeks v e s i n i k ü h e n d i d. Nendegi tekkimisel ilmneb selgelt erinevus üksikute halogeenide aktiivsuses. Fluor ühineb vesinikuga momentaanselt (plahvatades) isegi pimedas ja väga madalal temperatuuril. Harilikul temperatuuril ja hajunud valguses ühineb kloor vesinikuga ainult aeglaselt, kuna reaktsioon toimub momentaanselt ainult gaaside segu soojendamisel või tugevamal valgustamisel (otsese päikesevalgusega, põleva magneesiumiga jne.). Vesiniku ühend broomiga tekib üksnes soojendamisel. Jood aga reageerib vesinikuga ainult tugeval soojendamisel ja mitte täielikult, sest et hakkab toimuma ka vastupidine reaktsioon — joodvesiniku lagunemine.

15) Valguse mõjul toimuva ühinemisreaktsiooni elementaarsed protsessid, niipalju kui need haaravad vesiniku reageerimist klooriga, on detailselt läbi uuritud. Ultravioletsete kiirte energia mõjul dissotsieeruvad kloori molekulid aatomiteks, mis

siis reageerivad vesiniku molekulidega, moodustades HCl ja vesiniku aatomi. Viimane reageerib omakorda kloori molekuliga, moodustades HCl ja kloori aatomi jne. Kogu protsessi saame niisiis kujutada järgmise rea astmete näol:

1) $Cl_2 = Cl + Cl$, siis 2) $Cl + H_2 = HCl + H$, 3) $H + Cl_2 = HCl + Cl$

jne. Sel teel kujuneb nagu üksteisele järgnevate reaktsioonide a h e l. Sellepärast nimetatakse seda tüüpi reaktsioone a h e l r e a k t s i o o n i d e k s.

On ilmne, et ahel võiks katkeda, kui ülaltoodud ahelas kolmanda lüli asemel oleks järgmine:

$$H + Cl = HCl$$

Säärase reaktsiooni võimalus on muidugi olemas, kuid selle tõenäosus on väga väike, sest aatomite kontsentratsioon on tühine võrreldes molekulide kontsentratsiooniga ja sellepärast on võrratult rohkem võimalusi kõigi aatomite kokkupuutumiseks teise aine molekuliga kui mõlema aine aatomite kokkupuuteks üksteisega. Teisest küljest näitavad katsetulemuste arvutused, et isegi kahe aine aatomite kokkupuutumisel ei toimu ühinemine kaugeltki mitte alati, vaid just vastupidi — aatomite kokkupuutumisel on ühinemisprotsent väga väike (vrd. IV, § 1, 12). Sel põhjusel katkevad ahelad väga harva järgmiste reaktsioonide tõttu:

$$Cl + Cl = Cl_2 \quad \text{ja} \quad H + H = H_2$$

Eriti viimane neist esineb gaasilises faasis ainult ühel kokkupuutel iga miljoni kohta.

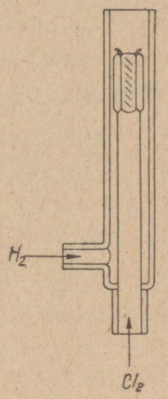
Kui sel viisil $H_2 + Cl_2$ segule valgustamisega anda tõuge reaktsiooniks, siis kulgeb see iseenesest edasi ja areneb väga kiiresti, sest valguse mõjul aktiveeritud molekulidest annab igaüks kuni 100 tuhat elementaarset reaktsiooni kloorvesiniku moodustamiseks. Analoogiliselt areneb vesiniku reaktsioon klooriga nähtavasti ka segu soojendamisel. Ahelreaktsioonid etendavad suurt osa paljude keemiliste protsesside toimetulekul, kusjuures nad sagedasti põhjustavad kõrvalekaldumisi nende tavalisest kvantitatiivsest vahekorrast. Katselisel alusel on näiteks elementidest vee tekkimise reaktsiooni bimolekulaarsus tihedalt seotud selle reaktsiooni ahelalise iseloomuga.

***Katse 14.*** V e s i n i k u j a k l o o r i s e g u p l a h v a t u s. Kaks katseklaasi, üks täidetud vesinikuga ja teine klooriga, ühendatakse avaustpidi teineteisega ja kallutatakse aeglaselt mitu korda ühele ja teisele poole, et gaasid saaksid paremini seguneda. Selle järel eraldatakse katseklaasid teineteisest ja viiakse avaustpidi kiiresti põleti leegi juurde. Järgneb gaaside segu plahvatus, mille tagajärjel tekib kloorvesinik. Katset ei tule teostada otseses päikesevalguses.

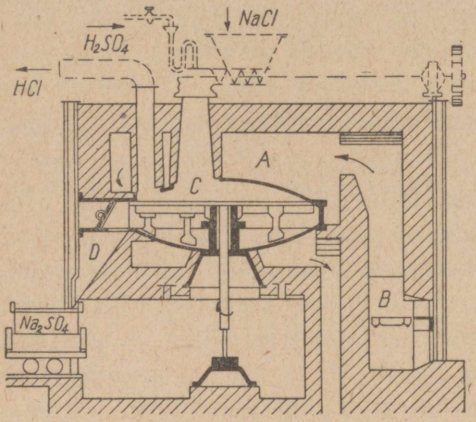
***Katse 15.*** V e s i n i k u p õ l e m i n e k l o o r i s. Läbi pika, peene, keeratud otsaga klaastoru juhitakse vesinik, süüdatakse õhu käes põlema ja viiakse siis leek klooriga täidetud nõusse. Vesinik põleb kloori atmosfääris edasi, kusjuures tekib kloorvesinik, mis veeaurudega ühinedes õhus suitseb.

***Katse 16.*** T ä r p e n t i n i p õ l e m i n e k l o o r i s. Paljudel juhtudel ühineb kloor energiliselt ka seotud vesinikuga, teisi elemente välja tõrjudes. Nii näiteks tõrjub ta süsiniku mõningaist tema vesinikühendeist välja. Ribake filterpaberit viiakse võimalikult puhtasse, enne keemiseni soojendatud tärpentinisse ($C_{10}H_{16}$) ja lastakse siis kloori sisaldavasse nõusse. Kloori ühinemisel tärpentini vesinikuga tekib äge reaktsioon, nii et paberitükk süttib. Vabanev süsinik eraldub tahma näol.

Praktiliselt kasutatakse otsest elementide sünteesi halogeenvesinike saamisel ainult HCl valmistamisel (ja sedagi võrdlemisi harva). Protsessi läbiviimiseks tarvitatakse spetsiaalset põletit (joon. 131), mis on valmistatud kvartstorudest. Pärast esialgset välise toru soojendamist kuni 600°-ni süttib kloor vesiniku atmosfääris ja põleb vaikse leegiga, moodustades kloorvesiniku.




Joon. 131. Krebs'i põleti HCl sünteesiks.




Joon. 132. Kloorvesiniku saamise mehhaanilise ahju skeem.

Halogeenvesinike üldiseks saamisviisiks otsese sünteesi kõrval on nende soolade mõjustamine mingisuguse mittelenduva kange happega. Nii näiteks NaCl mõjustamisel $H_2SO_4$-ga toimuvad järgmised protsessid:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

Esimene neist reaktsioonidest toimub tõhusal määral juba tavalistes tingimustes, aga täielikult juba nõrgal soojendamisel. Teine reaktsioon seevastu toimub ainult küllaldaselt kõrgel temperatuuril. Sel teel, kasutades reaktsiooni mõlemat staadiumi, saadaksegi tavaliselt kloorvesinikku tehnikas. Protsessi läbiviimiseks kasutatakse suure tootmisvõimega erilisi mehhaanilisi ahjusid (joon. 132). Reaktsiooni tagajärjel saadav $Na_2SO_4$ osutub väärtuslikuks tööstuslikuks kõrvalsaaduseks.

16) Joonisel 132 esitatud mehhaanilise ahju tähtsamaks osaks on malmist muhvel *A*, mille iga külge soojendatakse ahjust *B* tulevate kuumade gaasidega. Muhvli keskel pöörleb aeglaselt tuber (segaja) *C*, mille harjad on seatud nii, et nende abil liigutatakse reageeriv mass katla keskkohast (kuhu esialgu satuvad algained) selle äärtele. Reaktsioon jõuab täielikult lõpule sama ajaga, kui tuber teeb ühe pöörde, mille järel tekkiv $Na_2SO_4$ heidetakse ruumi *D* (millest ta

otse vagonettidesse edasi laaditakse). Ahi töötab pidevalt ja töötleb öö-päeva jooksul mitu tonni NaCl.

Analoogiliselt kloorvesiniku saamisele teostatakse ka HF saamist, ainult selle vahega, et reaktsiooni täielikuks kulgemiseks skeemi

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

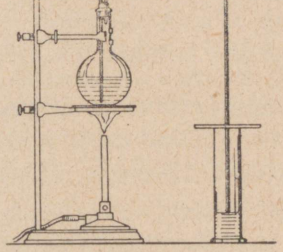
järgi piisab soojendamisest 130°-ni. Et fluorvesinik keemiliselt toimib klaasisse ja enamikusse metallidest, siis teostatakse protsess tavaliselt pliist nõudes, millede sisepinnale tekib püsiv $PbF_2$ kile, mis kaitseb metalli edaspidise söövituse eest. Laboratoorsetes tingimustes saadakse fluorvesinikku mõnikord ka plaatinast nõudes, mida ta ei söövita.

Kuigi samasuguse reaktsiooni järgi on võimalik nende sooladest saada ka HBr ja HJ, seda meetodit praktiliselt siiski ei kasutata, sest et eralduvad gaasid on alati segatud vaba $Br_2$-ga ja $J_2$-ga (HBr ja eriti HJ sekundaarse reaktsiooni tõttu väävelhappega). Iseenesest ei oma need kaks viimast halogeenvesinikku kuigi suurt praktilist tähtsust. Laboratoorsetes tingimustes on kõige sobivam neid saada sel teel, et veega lagundatakse fosfori vastavaid halogeenühendeid skeemi

$$PHal_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HHal\uparrow$$

järgi. Reaktsioon toimub hõlpsasti juba harilikul temperatuuril.

***Katse 17.*** HCl saamine. Kolbi, mis on varustatud pika, täisnurkselt kõverdatud äravoolutoruga, mille ots on juhitud alla, ja peaaegu põhjani ulatuva väikese klaaslehtriga (joon. 133), asetatakse 30—50 g tahket, veega kergelt niisutatud NaCl. Seejärel kallatakse vähehaaval lehtrisse kontsentreeritud $H_2SO_4$. Juba tavalisel temperatuuril (lõpu poole nõrgal soojendamisel) tekib ühtlane kloorvesiniku vool. Reaktsioon toimub järgmise võrrandi järgi:



Joon. 133. Laboratoorne HCl saamine.

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Pärast seda kui äravoolutoru otsa kohal on 1—2 minuti kestel tekkinud uduvool, võib arvata, et kogu õhk on seadeldisest välja tõrjutud. Siis täidetakse silinder kloorvesinikuga (kaetakse seejärel sobivaks lihvitud klaasplaadiga) ja küllastatakse sellega siis vähene kogus vett (toru ei lasta vette, vaid hoitakse veepinna lähedal, nagu on näidatud joonisel 133). Katse tuleb sooritada tõmbekapis.

***Katse 18.*** HCl saamise reaktsiooni pöörduvus. Eelmises katses toodud reaktsioon on, nagu iga vahetusreaktsioon, oma loomult pöörduv ja reaktsioon areneb täielikult ühes suunas ainult tänu kloorvesiniku lenduvusele. Tingimusi vastavalt muutes võidakse reaktsiooni hõlpsasti suunata vastupidiseks.

Katseklaasi valatakse küllastatud $NaHSO_4$-lahust ja lisatakse siis pisut kontsentreeritud soolhapet. Seepeale sadestub kohe suur hulk NaCl kristalle.

*Katse 19.* $H_2SO_4$ toime KJ-sse. HJ ja HBr mõjustamisel kontsentreeritud väävelhappega toimub osaline halogeeni hapendumine kuni vaba halogeenini ühes $H_2SO_4$ lõhustumisega kuni $SO_2$-ni, S-ni ja isegi $H_2S$-ni. Seesugused reaktsioonid toimuvad väga tugevasti HJ-ga, märksa vähem aga HBr-ga, kuna HCl ja HF väävelhappega üldse ei hapendu.

Väikesele KJ kogusele lisatakse kontsentreeritud $H_2SO_4$; katseklaasi soojendamisel eralduvad gaasid on violetse värvusega, sest et segus esineb vaba joodi auru. Esialgselt väävelhappe toimel tekkiv HJ muutub järgmiste reaktsioonide järgi:

$$H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + SO_2 + J_2$$
$$H_2SO_4 + 6HJ = 4H_2O + S + 3J_2$$
$$H_2SO_4 + 8HJ = 4H_2O + H_2S + 4J_2$$

Neist toimub igaüks suuremal või vähemal määral, olenevalt temperatuurist jne. Katseklaasi sisu värvub $J_2$ eraldumise tagajärjel pruuniks.

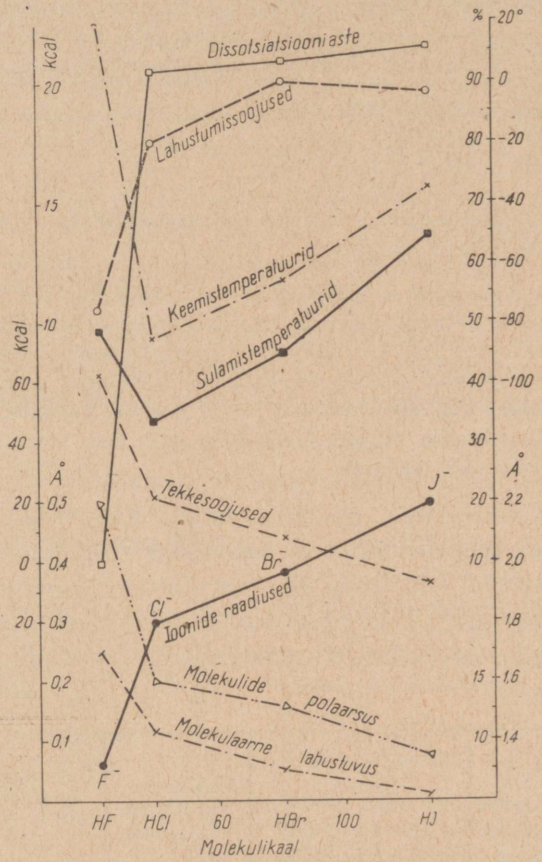
*Katse 20.* Joodvesiniku saamine. Tilklehtriga varustatud kuiva kolbi asetatakse hoolega segatult 10 g peeneks hõõrutud joodi ja 1 g hästi kuivatatud punast fosforit. Lehtrisse kallatakse natuke vett. Kui vett tilkhaaval joodi ja fosfori segu peale lasta, tekib joodvesiniku kiire vool, sest esialgu vee katalüütilisel toimel tekkiv $PJ_2$ laguneb kohe vee edaspidisel toimel, kusjuures eraldub HJ. Viimasega täidetakse suur kuiv hea korgiga pudel ja küllastatakse sellega siis vähene hulk vett (toru ei tohi vette lasta, vaid tuleb hoida veepinna lähedal).

Kõik halogeenide ühendid vesinikuga on värvusetud. Fluorvesinik keeb $+19{,}6^0$ $t^0$-l, ülejäänud halogeenvesinikud on tavalistes tingimustes gaasilised. Mõned nende tähtsamad omadused on kõrvutatud järgnevas tabelis ja joonisel 134. Viimasesse on mahutatud ka Hal'-ioonide raadiused, mis ligilähedalt iseloomustavad vastavate halogeenvesinike molekulide mõõtmeid.

| Halogeenvesinik | Reaktsioonisoojus elementidest tekkimisel (kcal/g-mol) | Dipooli pikkus (Å) | Sulamistäpp | Keemistäpp | Vees lahustuvus $0^0$ $t^0$-l | | Lahustumissoojus (kcal/g-mol) | Dissotsiatsiooniaste 1/10 *n* lahuses |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | g 100 g lahuses | mooli liitris | | |
| HF | 64 | 0,33 | $-83^0$ | $+20^0$ | 35 | 17,5 | 12 | 10 % |
| HCl | 22 | 0,22 | $-112^0$ | $-85^0$ | 41 | 11,2 | 18 | 92,6 % |
| HBr | 8,5 | 0,17 | $-88^0$ | $-67^0$ | 67 | 8,3 | 20 | 93,5 % |
| HJ | $-6$ | 0,08 | $-51^0$ | $-36^0$ | 75 | 5,9 | 19 | 95 % |

Nagu näha jooniselt 134, muutuvad halogeenvesinike omadused reas HJ — HBr — HCl väga seaduspäraselt, kuid edaspidisel üleminekul HF juurde võime täheldada nende enam või vähem järsku hüpet, mõnikord isegi vastupidist üldisele käigule.

17) HF omaduste terav lahkuminek teiste halogeenvesinike omadest on ühenduses tema molekulide tugeva assotsiatsiooniga. Keemistäpi ligidal omavad gaasilise fluorvesiniku molekulid keskmise koostise, mis ligikaudu väljendub valemiga $(HF)_4$. Edasisel soojendamisel lagunevad need assotsieerunud agregaadid lihtsamaks ja väheneb auru tiheduse järgi määratud näiline (keskmine) molekulkaal (joon. 135),




Joon. 134. Halogeenvesinike omadused.




Joon. 135. Fluorvesiniku assotsiatsiooni olenevus temperatuurist.

kusjuures ta alles 90° lähedal langeb 20-ni, vastavaks lihtsale HF molekulile. Täpselt niisama tugevasti on HF molekulid assotsieerunud ka vedelas olekus. Järgmine halogeenvesinik HCl omab gaasilises olekus lihtsa molekulkaalu, vedelikuna aga on ta nähtavasti teataval määral assotsieerunud. Lõpuks ei oma HBr ja HJ mingisuguseid assotsiatsiooni tunnuseid. Nõnda siis suureneb halogeenvesinike assotsiatsioon vastavalt nende molekulide polaarsuse tõusule.

18) Vedelas olekus on fluorvesinik värvusetu liikuv vedelik, erikaaluga 0,988 ($14^0$ $t^0$-l); elektrivoolu ei juhi ta peaaegu sugugi. Tema dielektriline konstant on

peaaegu sama mis veel, millega ta tavalisel temperatuuril seguneb igas vahekorras. Paljud anorgaanilised ühendid on hästi lahustuvad vedelas HF-s, kusjuures lahused osutuvad harilikult elektrivoolu juhtideks. Huvitav on siinjuures asjaolu, et HCl, HBr ja HJ on vedelas fluorvesinikus tegelikult lahustumatud.

Kõik halogeenvesinikud suitsevad õhus, sest nad moodustavad õhus leiduvate veeaurudega väikesi lahusetilgakesi. Sissehingamisel söövitavad nad hingamisteid, kusjuures eriti tugevasti toimib HF. Peale selle tekitab viimane nahal väga raskesti paranevaid põletushaavu.

Nagu nähtub tekkesoojustest, peab halogeenvesinike termiline püsivus fluorilt joodile tugevasti vähenema. Tõeliselt ei ole HF lagunemist elementideks märgata isegi väga kõrgel temperatuuril, kuna teiste halogeenvesinike puhul moodustab dissotsieerunud osa (protsentides):

| | HCl | HBr | HJ |
|---|---|---|---|
| 300° t°-l | $3.10^{-7}$ | 0,003 | 19 |
| 1000° t°-l | 0,014 | 0,5 | 33 |

***Katse 21.*** HJ termiline dissotsiatsioon. Joodvesinikuga täidetud purki asetatakse tugevasti kuumutatud jäme klaaspulk. Selle ümber tekivad kohe violetsed joodiaurud.

Halogeenvesinike keemilised omadused olenevad oluliselt vee puudumisest või selle manulusest (kas või ka ainult jälgedena). Täielikult veevabad vedelad halogeenvesinikud ei juhi tegelikult elektrivoolu ega reageeri metallidega. Samuti mitte sugugi või peaaegu sugugi ei mõju metallidele ka kuivad gaasilised halogeenvesinikud ega nende lahused vähepolaarsetes lahustites. Samuti ei reageeri nad metallide oksüüdiga. Kui aga viimane reaktsioon algab kas või tühiselgi määral, siis läheb ta teatava aja edasi oma sisekiirendusega (autokatalüüs), sest reaktsiooni mõjul suureneb vee hulk järgmise skeemi kohaselt:

$$MO + 2HHal = MHal_2 + H_2O$$

Erinevalt teistest halogeenvesinikest toimib HF samal viisil ka mõnede metalloidide hapenditesse. Praktiliselt eriti tähtis on tema toime ränidioksüüdisse — $SiO_2$ (liiv, kvarts), sest viimane esineb klaasi koostises. Reaktsioonil tekivad gaasiline ränitetrafluoriid ja vesi:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$$

Sellepärast ei ole võimalik fluorvesinikku saada ega hoida klaasnõudes. Tema lahuseid hoitakse ja transporditakse harilikult kautšukist (kõva massi kujul — eboniidist) või vahast pudelites, milledesse ei toimi HF.

Sellele toimele $SiO_2$ suhtes on rajatud gaasilise fluorvesiniku kasutamine praktikas klaasi mateerimisel. $SiO_2$ osakeste eraldamisega klaasi

pinnalt muutub pind matiks, ja seda menetlust kasutatakse klaasi peale mitmesuguste märkide, pealkirjade jne. tegemiseks. Kui gaasiline HF asendatakse tema vesilahusega, jäävad klaasile söövitatud kohad läbipaistvaks.

*Katse 22.* Klaasi söövitamine. Klaasitükk kaetakse vahaga (või parafiiniga) ja kõrvaldatakse siis noaotsaga selle kiht üksikutest kohtadest (kirjutatakse näiteks mingi sõna). Sel teel ettevalmistatud klaasitükk asetatakse mitmele korgist alusele sügava pliist kausi kohale, milles leidub peeneks hõõrutud $CaF_2$ ning kontsentreeritud $H_2SO_4$ vedelat putru. Pärast nõrka soojendamist 10—15 minuti kestel võetakse klaasitükk ära, pestakse veega ja puhastatakse vahast. Kaitsmata klaasiosad osutuvad matiks. Katse tuleb sooritada tõmbekapis. Klaaside mateerimisel suures mastaabis asendatakse gaasiline HF tihti $NH_4F$-lahusega fluorvesinikhappes.

Nagu eespoolsest tabelist näha, on kõik halogeenvesinikud vees väga hästi lahustuvad: harilikes tingimustes absorbeerib üks vee ruumalaühik kuni 400—500 ruumalaühikut gaasilist halogeenvesinikku. Tekkivad värvusetud lahused osutuvad tüübilisteks hapeteks, kusjuures fluorvesinikhape on võrdlemisi nõrgalt ($K = 2 \cdot 10^{-5}$) dissotsieerunud, kuna kloorvesinikhape ehk soolhape, broomvesinikhape ja joodvesinikhape kuuluvad, just vastupidi, kõige kangemate hulka. Praktiliselt kõige tähtsam neist on soolhape, mille müügiletulev lahus omab tavaliselt erikaalu 1,19 ja sisaldab u. 37% kloorvesinikku.

*Katse 23.* HCl lahustuvus vees. Kloorvesinikuga täidetud ja sobivaks lihvitud klaasplaadiga suletud silinder lastakse veevanni, avausega allapoole, ja avatakse seal. Gaasi lahustumise tagajärjel vees täitub silinder sedamaid vedelikuga.

19) Umbkaudset HCl protsentuaalset sisaldust vesilahuses on kerge kindlaks määrata sel teel, et tema erikaalu murdosi korrutatakse 2-ga. Nii näiteks, kui erikaal on 1,19, on protsentuaalne sisaldus $19 \cdot 2 = 38\%$. Järelikult ka vastupidi, teades HCl protsentuaalset sisaldust soolhappes teatava kanguse puhul, on võimalik ligikaudu hinnata tema erikaalu.

20) Ühe või teise halogeenvesiniku kontsentreeritud lahuse soojendamisel eraldub algul mõnevõrra selle liiga ja selle järel hakkab eralduma tema kindla koostisega segu:

| | HF | HCl | HBr | HJ |
|---|---|---|---|---|
| Segu keemistäpp | 120° | 109° | 126° | 127° |
| Erikaal | 1,14 | 1,10 | 1,49 | 1,7 |
| Protsentuaalne sisaldus | 35,4 | 20,2 | 47 | 57 |

Vastupidi, lahjade lahuste aurutamisel eraldub algul vesi ja selle järel hakkab eralduma sama koostisega segu. Järelikult on aurutamise teel võimalik teataval määral kontsentreerida lahjasid halogeenvesinike lahuseid.

Varem arvati, et kindel segu koostis on halogeenvesiniku ja vee vahelise kindla ühendi tekkimise tõendiks. Aga see ei ole õige, sest see vahekord muutub seaduspäraselt välise rõhu muutudes. Näit. HCl-lahuse jaoks on meil järgmised andmed:

| Rõhk (mm) | 50 | 500 | 760 | 2500 |
|---|---|---|---|---|
| HCl sisaldus (%) | 23,2 | 21,1 | 20,2 | 18,0 |

21) Halogeenvesinike väga kangete vesilahuste tugeval jahutamisel võivad neist eralduda kristallhüdraadid, mida iseloomustavad teatavad kindlad sulamis- (samaaegselt ka lagunemis-) täpid. Nii näiteks sulab kristallhüdraat $HF \cdot H_2O$ — 35° t°-l, kristallhüdraat HCl 3, 2 ja 1 $H_2O$-ga — vastavalt —25°, —18° ja —15° t°-l jne.

Halogeenvesinike lahuste omadustest on eeskätt olulisem nende happeline iseloom. Nad kõik reageerivad energiliselt alustega, metallide hapenditega ja paljude vabade metallidega, moodustades vastavaid soolasid. Viimaste omadused muutuvad enam-vähem seaduspäraselt reas HJ — — HBr — HCl, kuna HF näitab enamasti teravat kõrvalekaldumist teistest. Nii näiteks on kolme esimese halogeeni vesinikhapete hõbedasoolad raskesti lahustuvad, kuna AgF on kergesti lahustuv. Teisest küljest on $CaF_2$ vees tegelikult lahustumatu, vastavad HCl, HBr ja HJ Ca soolad lahustuvad aga kõik väga kergesti. Fluorvesinikhappe soolad on väga mürgised.

Halogeenvesinikhapete sooladele on antud järgmised nimetused (näited on toodud naatriumisoolade kohta):

NaF — naatriumfluoriid
NaCl — naatriumkloriid
NaBr — naatriumbromiid
NaJ — naatriumjodiid

22) Enamik HF-soolasid on vees väga vähe lahustuvad või praktiliselt lahustumatud. Fluori ühendeist harilikkude metallidega on hästi lahustuvad ainult Na, K, Ag, Al, Sn ja Hg derivaadid. HCl-, HBr- ja HJ-sooladest on seevastu enamik vees hästi lahustuvad. Peaaegu lahustumatud on Ag ning ühevalentsete Cu ja Hg soolad. Nõrgalt lahustuvad Pb-soolad (HJ korral ka kahevalentse elavhõbedasool).

*Katse 24.* Reaktsioon Cl′, Br′ ja J′ määramiseks. Hõbenitraat (täpsemalt $Ag^{\cdot}$-ioon) võib olla reaktiiviks ülalloetletud ioonidele, sest ta moodustab nendega väga raskesti lahustuva sademe. Kolme katseklaasi kallatakse HCl, HBr ja HJ mingi soola lahuseid ja lisatakse siis igasse vähehaaval $AgNO_3$. Kohe tekivad AgCl (valge), AgBr (kollakas) ja AgJ (kollane) kohupiimasarnased sademed. Keemilise analüüsi seisukohalt osutub väga tähtsaks nende sademete mittelahustuvus lahjendatud lämmastikhappes.

23) Mõningaid joodvesinikhappe soolasid on väga hõlpus valmistada, mõjustades vaba joodiga vastavate metallide väävelühendeid. Seejuures asendab jood väävlit näiteks järgmise reaktsiooni järgi:

$$Na_2S + J_2 = 2NaJ + S$$

Eralduv väävel langeb põhja. Ta eraldatakse filtrimise teel, lahus aga aurutatakse ja lastakse tal kristalluda.

Halogeenvesinike erinev püsivus tingib nende erineva suhte hapnikuga. Kuna fluorvesinik hapnikuga üldse ei reageeri, põleb joodvesinik hapnikus, moodustades $H_2O$ ja $J_2$. Vahepealse hoiakuga on HCl ja HBr; nende puhul toimub reaktsioon gaasilise hapnikuga märgatavalt ainult vastava katalüsaatori (näit. Pt) manulusel ja soojendamisel. Kui reaktsioon toimub gaasilises faasis, siis vastab igale temperatuurile oma kindel tasakaal, mis oleneb võetud halogeenvesiniku loomusest. Nii näiteks on reaktsiooni

$$O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

puhul alla 600° t°-l tasakaal nihkunud paremale, üle selle — vasakule.

Samasuguse hoiakuga on halogeenvesinikud ka lahuses. Molekulaarne hapnik hapendab aegamisi joodvesinikhapet ka juba harilikul temperatuuril (valguse mõjul kiireneb reaktsioon suurel määral). Broomvesinikhappe toime hapnikuga on märksa aeglasem, soolhape aga üldse ei hapendu molekulaarse hapnikuga. Et aga ka soolhape võib hapenduda näiteks $KMnO_4$ jt. toimel, siis sellest järgneb, et halogeenvesinikud (peale HF) võivad esineda ainete osas, mis võtavad hapnikku teistelt, s. o. t a a n d i t e ehk r e d u t s e e r i j a t e osas, kusjuures kõige aktiivsem selles suunas on HJ.

***Katse 25.*** H a l o g e e n v e s i n i k e s u h t e l i n e h a p e n d u v u s. Katsetes 17 ja 20 saadud HCl- ja HJ-lahusele lisatakse vähehaaval $H_2O_2$ ja kummalegi väike $FeSO_4$ kristallike (katalüsaator). HJ-lahus värvub kohe pruuniks (joodi eraldumise tagajärjel), samal ajal aga ei ole märgata mingisugust $Cl_2$ eraldumist soolhappest.

24) HJ osalisel hapendumisel eralduv vaba jood ei sadestu, vaid jääb lahusesse, sest et ta reageerib J′-ioonide liiaga skeemi $J' + J_2 = J_3'$ kohaselt. Selle komplitseeritud iooni moodustumine ei toimu elektronide ülemineku teel, vaid on tingitud $J_2$ molekuli külgetõmbumisest J′-ioonile samal põhimõttel, nagu viimasele külge tõmbuvad vee molekulid. Analoogiliselt võivad tekkida ka $Br_3'$- ja $Cl_3'$-ioonid. Lahuses tekkiv ioon $Hal_3'$ on tasakaalus oma lagunemisproduktidega:

$$Hal_3' \rightleftarrows Hal' + Hal_2$$

$J_3'$ korral on see tugevasti nihkunud vasakule, $Cl_3'$ juhul — peaaegu täielikult paremale, $Br_3'$ omab vahepealse seisukoha. Lahuse lahjendamine ja soojendamine soodustavad tasakaalu nihkumist paremale, Hal′ kõrge kontsentratsioon — vasakule.

25) Et ära hoida HJ vesilahuse hapendumist õhuhapnikuga, soovitatakse sellele lisada pisut punast fosforit (1 g liitrile). Viimane, olles joodvesinikhappes tegelikult lahustumatu, aitab ühes sellega vaba joodi, mis võib hapendumisel tekkida, HJ-ks kohe jälle üle viia.

26) Vastupidi teistele halogeenvesinikele on HF-le väga iseloomulik ühine kristalsete ühendite moodustamine ühes mõnede tema sooladega, mis on kindla sulamistäpiga, näit. KF · HF(239°), KF · 2HF(72°), KF · 3HF(66°). Samasuguste ühendite soojendamisel plaatinast nõudes võib laboratoorsel teel väga hõlpsasti saada täiesti puhast ja kuiva fluorvesinikku.

Vabade HF, HBr ja HJ ja nende lahuste praktiline kasutamine on kaunis piiratud: HF kasutatakse peaasjalikult piiritustööstuses (käärimisel kahjulikkude bakterite hävitamiseks), mineraalide analüüsimisel, liiva eraldamiseks valatavast metallist ja klaasi mateerimisel, HBr ja HJ — mõningate orgaaniliste ainete saamisel. Kuid, vastupidi, on raske nimetada säärast keemiatööstuse ala, milles ei tarvitata soolhapet. Määratu suurtes kogustes kasutatakse seda ka mõnedes teistes tööstusharudes: metallurgias, tekstiiltööstuses, toiduainetetööstuses jne. Arstiteaduses leiab lahja HCl-lahus kasutamist maomahlade happesuse tõstmiseks. Laialdast praktilist rakendamist leiavad ka mõned halogeenvesinikhappe soolad, mis tulevad sellelt seisukohalt kõne alla vastavate metallide käsitlemisel.

§ 2. **Adsorptsioon.** Prantsusmaa ja Inglismaa vahel peetud Sajaaastase sõja epohhil võitsid inglased Crécy lahingu (1346. a.) peaasjalikult tänu sellele, et nad olid vaenlasele ootamatult võitlusse rakendanud tulirelvad. Sellest ajast peale hakkasid viimased kõiki enne tarvitusel olnud kallaletungivahendeid välja tõrjuma. Järgnev ligi 600-aastane võitlustehnika areng on kulgenud tulirelvade järk-järgulise kvantitatiivse ja kvalitatiivse arengu suunas.

Järsk hüpe edasi uute meetodite leidmisel inimeste massiliseks hävitamiseks tehti 1915. a., kui Saksamaa üritas rakendada „keemilise" ründe meetodit. Võimalus selle tõhusaks tarvituselevõtuks on seletatav selle sõja eri-iseloomuga: maasse kaevunud armeed osutusid peaaegu täielikult kaitstuks tulirelvade otsese toime suhtes. Suurima kaliibri mürsud olid peaaegu võimetud vaenlase tugevate betoon- ja muldkindlustuste vastu. Viimaste lõhkumine nõudis tohutult palju lõhkeainet ja aega, nii et vaenlane jõudis ohustatud lõigus vastuabinõusid tarvitusele võtta. Järelikult oli vaja leida mingisugune uus, hõlpsamini rakendatav ning ühtlasi paindlikum relv, mis ei mõjuks otsese toore löögiga, vaid i s e otsiks, leiaks ja hävitaks vaenlase.

Säärast relva leida tavaliste sõjaliste vahendite seast ei läinud korda. Aga keemilisel lähenemisel küsimusele ei olnud selle lahendamine raske. Ja tõepoolest, kui võtta ükskõik missugune õhust raskem gaas, mis inimesele mõjub kahjulikult, ja lasta seda pärituult vaenlase kaevi-

küisse, siis täidab neid gaas, tungides kõikidesse kaevikutesse ja ühenduskäikudesse, ühe sõnaga, leiab ise üles vaenlase ja võidab selle. Kõige lihtsamaks ning kättesaadavamaks säärastest gaasidest osutus kloor. Tema saigi esimeseks uut tüüpi relvade — *sõjagaaside* ehk *keemiliste ründeainete* esindajaks.

Edukäik uue ründeviisi arenguteel toimus märksa kiiremini kui teistel tehnika aladel. Ühelt poolt täienesid meetodid mürkainete toimetamiseks vaenlase asupaikadesse ja nende levitamine seal, teiselt poolt küündis selleks otstarbeks kasutatavate keemiliste ühendite arv juba aasta pärast peale esimest gaasirünnakut kümnetesse. Ühes gaasidega võeti tarvitusele ka palju vedelaid ja tahkeid aineid, mida levitati üliväikeste udu- või suitsuosakestena. Esimese Maailmasõja lõpuks oli kasutusel juba terve rida inimesele väga mitmesuguse mõjuga mürkaineid.

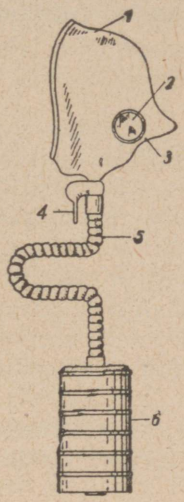
Uue ründevahendi tarvituselevõtt sundis kohe tegelema uute kaitsemeetodite väljatöötamisega. Samuti kui keskaegne raud- ning soomusrüüs rüütel oli kaitsetu tulirelva vastu, ei omanud sõjamees Esimese Maailmasõja algul vahendeid keemiliste ründeainete vastu võitlemiseks.

Viimased tungisid organismi peamiselt hingamisteede kaudu. Järelikult seisis ülesanne esijoones selles, et sissehingatavat õhku nendest vabastada. Et aga keemilised ründeained oma omadustelt üksteisest tihti väga palju erinesid, polnud *ühise* kaitsevahendi leidmine kaugeltki mitte lihtne ülesanne. Vaatamata sellele oli see vahend juba 1916. a. välja töötatud ja põhines *adsorptsioonil*.

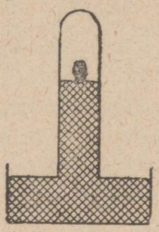
Juba XVIII sajandi lõpul oli teada, et tahkete kehade pinnad on võimelised imama gaase, aurusid ja lahustunud aineid. Eriti sagedasti tuleb tegemist teha aurude näol esineva vee imamisega, mida leidub küllalt märgatavates kogustes kõigi esemete pinnal, mis on kokkupuutes õhuga. Säärane adsorbeeritud ehk — nagu seda vahel nimetatakse — *hügroskoopne* (rõskuv) vesi mõjub oluliselt mõningate adsorbeerivate ainete eneste omadustele; seepärast tuleb seda vett arvestada nende ainete tehniliseks töötlemiseks rohkesti tarvitatavate protsesside puhul.

Üheks küllalt tugevasti arenenud adsorptsioonivõimega, s. o. *pindmise imavusega* aineks on tavaline puidusüsi. Kõrgel temperatuuril ülekuumendatud auruga töötlemine suurendab rohkesti selle adsorptsioonivõimet ja säärane *aktiveeritud* süsi ongi põhilise praegusaegse gaasikaitsevahendi — *gaasitorbiku* tähtsaimaks osiseks. Gaasitorbiku kurna läbimisel peetakse õhku mürgistavad ained söe pinnal kinni ja sel viisil tungib hingamisteedesse juba nendest vabastatud õhk.

1) Joonisel 136 on näidatud üks tüüp tänapäeva gaasitorbikuist: *1* — kummist peakate, *2* — aknad (prillid), *3* — sõrmetaoline muhk klaaside puhastamiseks, *4* — väljahingamisklapp, *5* — gofreeritud ühendustoru gummeeritud riidest (voltvoolik), *6* — gaasikurn, mis asub gaasitorbiku kasutamise ajal võitleja rinnal erilises kotis või küljel. Peale söe on nüüdisaja gaasitorbiku kurnas veel mõnesuguseid lisandeid, mis keemiliselt seovad keemilisi ründeaineid, samuti aga ka vildikiht mitteadsorbeeritavate mürgise suitsu osakeste kinnipidamiseks.




Joon. 136. Ajakohane gaasitorbik.



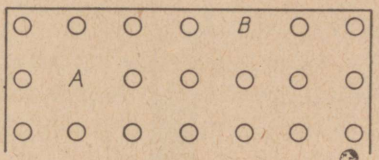
Joon. 137. Gaasi adsorptsioon söega.

***Katse 26.*** Gaasi adsorptsioon söega. Enne elavhõbedaga täidetud katseklaasi (joon. 137) juhitakse kuiva gaasilist ammoniaaki. Siis kuumutatakse portselantiiglis (kaanega kaetult) mõni tükike puidusütt ja viiakse need peale jahutamist ammoniaaki sisaldavasse katseklaasi. Seal adsorbeerib süsi ammoniaagi, nagu seda võib kergesti märgata elavhõbedasamba järjekindlast tõusmisest.

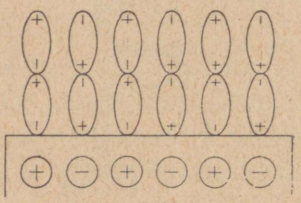
***Katse 27.*** Adsorptsioon lahusest. 100 ml 1/100 *n* pliinitraadilahust või $Pb(NO_3)_2$ loksutatakse mõne minuti kestel 3—5 g peenestatud puidusöega hästi segamini, filtritakse ja lisatakse filtraadile veidi KJ-lahust. Selle tagajärjel, et suurem osa pliid (Pb) on adsorbeerunud söele, on $Pb^{\cdot\cdot}$-ioonide kontsentratsioon lahuses nii väikeseks jäänud, et ei teki $PbJ_2$ kollast sadet. Võrdluseks tehakse sama reaktsioon paralleelselt vähese hulga esialgse lahusega.

Et adsorbeerumisel ei esine ekvivalentseid vahekordi, siis ei saa seda võtta, samuti kui lahustumist, puhta keemilise protsessina. Ainete adsorptsioonivõime olemus selgub jooniselt 138. Iga tahke keha üksikud osakesed (aatomid, molekulid, ioonid) on asetatud teatava korra kohaselt. Seejuures on keha sees olevad osakesed teissugustes tingimustes kui need, mis asetsevad keha pinnal. Tõepoolest on näit. osake *A* igast küljest

teistega ühtlaselt piiratud. Tema väline elektri- (ja magneti-) väli on niisiis igast küljest ühtlaselt kompenseeritud naaberosakeste samasuguste väljadega. Teissuguses olukorras on osake *B*, sest tema väli on kompenseeritud ainult sisemisest küljest. Sellepärast jääb pinnale liialine väli, mille arvel võivadki tahkele kehale külge tõmbuda temaga kokkupuutuva faasi (gaasi või lahuse) ühe või teise aine osakesed. On ilmne, et välja tugevus ja iseloom on määratud antud adsorbendi (imaja) loomusega ja osakeste asetumisega tema pinnale. Peale selle sõltub adsorptsioonivõime ka välispinna suurusest. Sellest on selge, et üksikud adsorbendid võivad oma imamisvõime poolest nii kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt üksteisest väga tugevasti erineda.




Joon. 138. Adsorptsioonivälja tekkimine.



Joon. 139. Ioonilise pinna adsorptsioonikihi skeem.

2) Kõige sagedamini kasutatavaks adsorbendiks on (puidu-, vere-, kondi- jm.) süsi ja erilistes tingimustes valmistatud ränidioksüüd ($SiO_2$) — nn. silikageel. Kuigi nende mõlemate adsorbentide eri välispind on enam-vähem ühesugune (mõnisada ruutmeetrit grammile), on nad ometi oma toime iseloomult erinevad. Kuna süsi adsorbeerib mitmesuguste orgaaniliste ainete vesilahusest eeskätt neid aineid, adsorbeerib silikageel peaasjalikult vett. Samuti adsorbeerib süsi vesilahustest happeid hästi, aluseid aga halvasti, ent silikageel toimib just vastupidi. Adsorptsiooni iseloom ja suurus olenevad üldiselt suurel määral ka adsorbendi ettevalmistavast töötlemisest. Veel suuremal määral ilmneb nende olenevus adsorbeeritava aine enese loomusest. Näiteks adsorbeerib süsi vesilahustest märksa paremini orgaanilisi happeid kui anorgaanilisi, salpeeterhapet paremini kui soolhapet jne.

3) Adsorptsioonivõime ei ole omane mitte ainult tahkele kehale, vaid üldse iga kahe faasi pinna osale. Tegelikult tuleb tegemist teha peaasjalikult tahketele kehadele omase adsorptsiooniga. Seejuures võib esimesele reale adsorbeeritud molekulidele, üldiselt öeldes, külge tõmbuda järgmine jne., mille tagajärjel adsorbeerija pinnale kujuneb polümolekulaarne (mitmest reast osakestest koosnev) adsorbeeritud kiht (joon. 139). Kuid iga järgneva rea külgetõmbejõud nõrgeneb niivõrd kiiresti, et sagedasti moodustub ainult monomolekulaarne (ainult ühest reast osakestest koosnev) kiht.

4) Adsorbeeritud osakesed ei seisa adsorbendi pinnal liikumatult paigal, vaid teevad tema pinnal teatavaid vibreerivaid liigutusi. Seejuures võivad mõned neist lahti pääseda ja adsorbendiga kokkupuutuvasse faasi (gaas või lahus) tagasi minna.

Teiselt poolt põrkavad vastu adsorbendi pinda pidevalt uued molekulid ja osa neist võib sellele püsima jääda. Samaaegse mõlemapoolse protsessi tulemusena saavutatakse *adsorptsiooni-tasakaal*, s. o. olukord, milles teatava ajaühiku vältel jääb pinnale niisama palju osakesi peatuma, kuipalju neid sealt eraldub.

5) On ilmne, et adsorptsiooni-tasakaalule avaldab peale adsorbendi ja adsorbeeritava aine loomuse tugevat mõju adsorbeeritava aine *kontsentratsioon* adsorbendiga kokkupuutuvas faasis. Tõepoolest kasvab selle suurenemisel ka nende osakeste arv, mis igal antud momendil leiduvad adsorbendi pinnal, s. o. adsorptsiooni suurus. Kuid adsorbeeritud molekulide arvu suhe kokkupuutuvas faasis leiduvate üldarvuga jääb väiksemaks. *Absoluutse* adsorptsiooni suurenemisega väheneb niisiis tema *suhteline* suurus (adsorbeeritud osa protsentides) vastavalt kontsentratsiooni tõusule.

Suurt mõju adsorptsiooni-tasakaalule peab avaldama ka *temperatuuri* muutus. Et molekulide liikumisenergia suureneb temperatuuri tõusuga, kutsub viimane tavaliselt esile adsorptsiooni *vähenemise*. Selline protsessi muutus on täielikult kooskõlas ka Le Chatelier' printsiibiga, sest adsorptsiooniga käib kaasas soojuse eraldumine (*adsorptsioonisoojus*).

6) Teatavail juhtudel leiab adsorptsiooni-tasakaalu nihkumine aset pinnal toimuvate *sekundaarsete* protsesside tagajärjel. Üks säärastest võib olla adsorbeeritava aine *lahustumine* adsorbendis, s. o. selle tungimine pinnalt viimase sisse (nn. absorptsioon). On ilmne, et seejuures vabaneb pind ja on võimeline siduma uusi adsorbeeritava aine osi. Tõenäoselt nimelt sel viisil adsorbeeribki metalliline pallaadium vesinikku. Vaadeldud adsorptsiooni- ja absorptsiooniprotsesse nimetatakse üldiselt *sorptsiooniks*.

Teiseks teguriks, mis võib nihutada adsorptsiooni-tasakaalu, tuleb pidada *keemilisi reaktsioone* aine pinnal. Need võivad aset leida üheaegselt adsorbeeritavate ainete vahel, samuti ka nende ja adsorbendi enese vahel. Esimest tüüpi protsessid kuuluvad katalüütiliste hulka ja tulevad üksikasjalisemalt käsitlemisele järgmises peatükis. Teist tüüpi reaktsioon paneb adsorptsiooniks valima (*valikadsorptsioon*) niisuguse aine pinda, millega see aine keemiliselt reageerib, ja ühtlasi ka pinna iseloomu ennast muutma. Nimelt sellistest reaktsioonidest on tingitud ilmsesti tugev aluste adsorbeerimine silikageeli poolt.

Adsorptsiooni-tasakaalu nihkumine võib toimuda ka veel selle tagajärjel, et mingi aine juurde tuuakse (või aine pinnal tekib keemilises protsessis reaktsioon), mis paremini adsorbeerib kui esialgne. Sel juhul leiab aset juurdetoodud aine poolt endise *väljatõrjumine*, s. o. varem leitud tasakaalu nihkumine. Kui näiteks HCl adsorbeerinud sütt töödelda $HNO_3$-lahusega, siis asendatakse suurem osa HCl tema pinnal lämmastikhappega ja HCl läheb lahusesse tagasi.

7) Kõige lihtsam on gaaside adsorptsioonil täheldatav korrapärasus: tavaliselt adsorbeeritakse gaas seda paremini, mida kõrgem on tema kriitiline temperatuur. Et keemistäpp on ligikaudu proportsionaalne kriitilise temperatuuriga (võrdudes ligikaudu $\frac{2}{3}$-ga sellest, kui lugeda absoluutse skaala järgi), siis võib sama reeglipärasust ka teisiti väljendada: aine adsorbeerub gaasilises faasis tavaliselt seda paremini, mida kõrgem on tema keemistäpp. Sellega on ka seletatav, miks gaasitorbiku kurn peab kloori sisaldavast õhust kinni kloori, aga mitte hapnikku ega lämmastikku. Samal viisil on seletatav asjaolu, et tahkete ainete pinnale adsorbeerub õhust

peaasjalikult veeauru, aga mitte teisi gaase. Sellise valiku praktilisele kasutamisele on rajatud ka veel mitmesugused tähtsad meetodid, millede abil võib eraldada gaasisegust gaase, eriti saada õhust krüptonit ja ksenonit nende adsorbeerimise teel madalal temperatuuril ja sellele järgnevalt neid eraldada adsorbendi pinnalt (nn. desorbeerida) soojendamise varal.

8) Märksa komplitseeritum on olukord lahustest adsorbeerimise korral, sest sel juhul võib adsorbeeruda mitte ainult lahustunud aine, vaid ka lahusti ise. Ainuke reeglipärasus, mida siin võib umbkaudu märgata, on see, et aine adsorbeerub lahustest seda paremini, mida väiksem on tema lahustuvus antud lahustis. Sellega on seoses adsorbeeritud aine osaline väljauhtumine lahusti asendamisel teisega, mis teda paremini lahustab.

9) Adsorptsiooni erijuhuks osutub adsorbeerimine ioniseeritud sademe pinnale, mis eelistab teatavaid ioone teistele. Siinjuures esineb üldine reegel, mille järgi esijoones adsorbeeritakse nimelt need ioonid, mis moodustavad raskesti lahustuva ühendi sademe enese vastupidiselt laetud ioonidega. Võtame näiteks mingisuguse pliisoola lahja lahuse. Sellele küllaldasel määral $BaSO_4$ kristalle lisades on võimalik selle tagajärjel, et nende pind adsorbeerib $Pb^{\cdot\cdot}$-ioone, tegelikult kogu lahus pliist vabastada. Iseenesest mõista võetakse sademega selle juurest kaasa ka ekvivalentne hulk vastavaid anioone, aga see osutub juba teisejärguliseks protsessiks.

Eriti sagedasti tuleb kokku puutuda sellega, et sademe pind adsorbeerib ioone, mis kuuluvad tema enda koostisse. Kui esile kutsuda näiteks $AgNO_3$ sadestumist, HCl-lahusele liialist osa lisades, siis adsorbeerib AgCl sade peaasjalikult just $Cl'$-ioone. Ümberpöördult, kui HCl sadestumise puhul $AgNO_3$-lahusele liialist osa lisada, siis adsorbeerib AgCl esijoones $Ag^{\cdot}$.

***Katse 28.*** Adsorptsioon kristallidele. Katse jaoks valmistatakse väga lahja (0,01%) $Pb(NO_3)_2$-lahus. Ühele osale lahusele lisatakse katseklaasis $K_2CrO_4$-lahust; tekib kohe kollane $PbCrO_4$ sade, mis on vees peaaegu lahustumatu. Samaaegselt sadestades 50 ml 1/2 *n* $BaCl_2$-lahusest väheseliialise lahjendatud $H_2SO_4$-ga, valmistatakse ette $BaSO_4$ sade, mis kohe tekkimise järel filtritakse ja filtril veega pestakse.

$BaSO_4$ sade kantakse filtrilt klaasi, mis sisaldab 50 ml $Pb(NO_3)_2$-lahust. Vedelik segatakse hästi läbi, filtritakse ja proovitakse filtraati $K_2CrO_4$-lahusega. Enamiku $Pb^{\cdot\cdot}$-ioonide adsorptsiooni tagajärjel ei teki $BaSO_4$ kristallide kollast $PbCrO_4$ sadet.

Adsorptsiooninähtuste praktiline tähtsus on väga suur. Peale keemilise kaitse levivad ühe või teise konstruktsiooniga gaasitorbikud aasta aasta järel ikka enam mitmesugustes kahjulikult mõjuvates rahuaegsetes tööstustes. Adsorptsiooni kasutatakse vahetult suhkru tootmisel (puhastamisel), maaõlitööstuses (bensiini saamiseks looduslikest gaasidest) jne. Adsorptsiooniprotsessid on aluseks riidevärvimisel, nahaparkimisel jne. Neid tarvitatakse ka õhust tühjaks pumbatud nõudest viimaste gaasijääkide eraldamiseks, mis teatavail juhtudel omab suure tähtsuse raadio-

ja elektritööstuses. Puhastatud veresütt (loomasütt) soovitatakse sisse võtta teatavate mürgistuste korral.

Adsorptsioon etendab põhilist osa paljude katalüütiliste reaktsioonide kulgemisel ja kolloidlahuste keemias. Temal baseeruvad ka mõned tähtsad analüütilise keemia meetodid. Nii on parim reaktsioon vaba joodi kindlaksmääramiseks — tärklise siniseks värvumine joodi toimel — tingitud nimelt adsorptsioonühendi tekkimisest.

***Katse 29.*** Joodi määramise reaktsioon. Keeva veega kolbi kallatakse veidi külma veega vedelaks pudruks tehtud peeneteralist tärklist. Tekib vedel tärkliskliister. Pärast jahutamist lisatakse kolbi pisut KJ-lahust ja mõni tilk kloorvett. Kloori abil ühendist väljatõrjutud vaba joodi mõjul värvub kolvi sisu peale läbiloksutamist intensiivselt siniseks. Osa vedelikku (kuni $^2/_3$) kallatakse katseklaasi ja soojendatakse kuni sinise värvuse kadumiseni (adsorptsioonühendi lõhkumise tagajärjel). Kui nüüd katseklaas kuni $^1/_3$-ni asetada külma vette, siis ilmub alumisse jahtuvasse ossa jälle sinine värvus, kuna ülemine osa vedelikust jääb peaaegu värvusetuks.

§ 3. **Halogeenide hapnikühendid.** Käsitledes §-s 1 halogeenide omadusi, ei puudutanud me sugugi nende suhteid kõige enam levinud elemendi — hapnikuga. Et viimane (nagu halogeenidki) varjab eneses väga teravalt avalduvaid metalloidi omadusi, siis saadakse halogeenide hapnikühendeid harilikult mitte elementide otsesel vastastikusel toimel, vaid kaudsete meetoditega. Kõik nad on enam-vähem ebapüsivad ühendid.

Mitmesuguseist halogeenide hapnikühendite moodustamise viisidest on suurima tähtsusega vaba halogeeni ja vee vastastikune toime. See võib, üldiselt öeldes, kulgeda järgnevate skeemide kohaselt:

1) $Hal_2 + H_2O = 2HHal + O$
2) $Hal_2 + H_2O = HHal + HOHal$

Selle reaktsiooni puhul ilmneb ühelt poolt fluori ja teiselt poolt teiste halogeenide teravalt erinev toime.

Fluori ja vee vastastikune toime kulgeb tegelikult täiesti esimese skeemi järgi, kusjuures väljatõrjutud O aatomid ühinevad mitte ainult üksteisega, vaid osaliselt ka fluori ja vee molekulidega. Seepärast moodustuvad selles reaktsioonis peale gaasilise hapniku alati veel suured või väikesed osoonihulgad, samuti $H_2O_2$ ja difluoroksüüd ($F_2O$). Viimane on värvusetu gaas, sarnane osooniga nii oma iseloomuliku lõhna kui ka aktiivsete hapendavate omaduste poolest.

Teiste halogeenide ja vee vastastikune toime kulgeb peaaegu eranditult pöördreaktsioonina:

$$Hal_2 + H_2O \rightleftarrows HHal + HOHal$$

mille tasakaal on kõigil kolmel juhul (suurenedes kloorilt joodile) tugevasti vasakule nihutatud.

1) Selline erinevus reaktsioonide kulgemise iseloomus on tingitud vastavate aatomite elektronstruktuurist. Hapnikul puuduvad tuumast teises kihis kaks elektroni, fluoril — ainult üks. Sellega seoses osutub fluor aktiivsemaks metalloidiks kui hapnik ja tõrjub viimase ühendeist välja. Erinev on olukord teiste halogeenidega. Kuigi neil välises kihis samuti puudub ainult üks elektron, asetseb see kiht ise tuumast ikkagi kaugemal kui hapnikul. Viimane tegur — kaugus tuumast — tingibki seda, et broom ja jood osutuvad vähem aktiivseiks metalloidideks kui hapnik. Veidi keerukam on olukord klooriga, mis normaaltingimustes on vähem metalloidne kui hapnik ja ümberpöördult — enam metalloidne kõrgetel temperatuuridel.

HOHal tüüpi ühendid, vastavalt HOCl (a l a k l o o r i s h a p e), HOBr (a l a b r o o m i s h a p e) ja HOJ (a l a j o o d i s h a p e), dissotsieeruvad vesilahustes väga vähesel määral $H^+$- ja $OHal'$-ioonideks ning on järelikult n õ r g a d happed. Et võrrandi parempoolse osa teine aine, HHal, s. t. halogeenvesinikhape, annab lahuses samuti $H^+$-ioone, mõlemad lähteained ($Hal_2$ ja $H_2O$) aga selliseid ioone ei anna (täpsemalt — peaaegu ei anna), siis võiksime ülaltoodud tasakaalu kunstlikult paremale nihutada, kui me mingil viisil reaktsiooni sfäärist eemaldaksime $H^+$-ioonid.

Saavutada võib seda väga lihtsalt, lisades reaktsioonisegule mingit leelist. Et tekkivad $H^+$-ioonid seotakse kohe dissotsieerumatuiks veemolekulideks, siis nihkub tasakaal tegelikult täiel määral paremale. Võttes näiteks $Cl_2$ ja KOH, saame:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$
$$HOCl + HCl + 2KOH = KOCl + KCl + 2H_2O$$

või üldiselt:

$$Cl_2 + 2KOH = KOCl + KCl + H_2O$$

Kloori ja leelislahuse vastastikuse toime tulemusena saadakse järelikult alakloorishappe ja soolhappe soolade segu. Täiesti analoogiliselt kulgeb protsess ka siis, kui kloor asendatakse kas broomi või joodiga ja KOH — mingi teise leelisega. Kõnealune reaktsioon on väga tähtis tehnikas, sest moodustuv alakloorishappe soola lahus on tugevate oksüdeerivate omadustega ja teda kasutatakse suurel määral (puuvillase ja linase) riide ja paberi pleegitamiseks.

2) Et alakloorishape on nõrk hape ($K = 3 \cdot 10^{-8}$), siis toimub NaOCl- või KOCl-lahusega immutatud riides osaline happe väljatõrjumine õhu süsihappe toimel:

$$NaOCl + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + HOCl$$

Pleegitamine põhineb värviliste ainete oksüdeerimisel hapniku toimel. Viimane

moodustub kergesti toimuva (taandi manulusel) vaba HOCl lagunemisel skeemi

$$HOCl = HCl + O$$

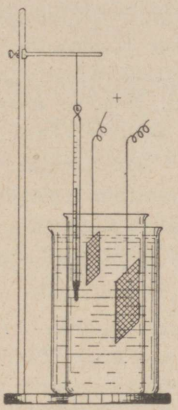
kohaselt. Et NaCl ja KCl manulus ei takista pleegitamist, tarvitatakse otseselt lahust, mida saadakse kloori ja (KOH- või NaOH-) leelise vahelise reaktsiooni tulemusena. Seda lahust nimetatakse praktikas harilikult „Javelle'i veeks" (*Eau de Javelle*). Pärast selle kasutamist on vajalik riided hoolega läbi pesta, sest NaOCl liig ühes tekkiva HCl-ga söövitab pikapeale riidekiud.

***Katse 30.*** „Javelle'i vee" saamine. Väljastpoolt jääveega jahutatavast katseklaasist, milles sisaldub lahja NaOH-lahus, lastakse mõne minuti kestel gaasilist kloori läbi voolata.

***Katse 31.*** Pleegitamine „Javelle'i veega". Indigolahusele (riide värvimiseks tihti tarvitatav sinine värv) lisatakse veidi „Javelle'i vett". Toimub indigo oksüdatsioon ja vedelik värvub kollakaks. Reaktsioon kiireneb lahuse hapustamisel. Indigo asemel võib võtta fuksiinilahust (punane värvaine) või kuuma lakmuselahust.

***Katse 32.*** „Javelle'i vee" saamine NaCl elektrolüüsi teel. Praktiliselt saadakse tekstiil- ja paberivabrikuis „Javelle'i vett" mitte kloori juhtimise teel leelislahusesse, vaid NaCl-lahuse elektrolüüsi teel. Seejuures moodustuvad esialgu $Cl_2$ ja NaOH, millede vastastikusel toimel saadaksegi „Javelle'i vesi".

Katseks kasutatakse joonisel 140 toodud seadet. Plaatinast elektroode võidakse asendada süsielektroodidega. Sisemine klaas sisaldab lahjendatud NaCl-lahust, väline — vett ja jääd reaktsioonisegu jahutamiseks. 5- kuni 6-voldise pingega voolu lastakse mõne minuti kestel läbi voolata; selle järel katsutakse saadud vedelikuga pleegitada indigot või lakmust.



Joon. 140. „Javelle'i vee" saamine elektrolüüsi teel.

Kui NaOH või KOH asendada odavama leelisega — kustutatud lubjaga [$Ca(OH)_2$], siis moodustub nn. kloorlubi. Tehnikas saadakse teda harilikult sel teel, et juhitakse kloori $Ca(OH)_2$-ga täidetud pöörlevaisse silindreisse.

Reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi järgi:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca\begin{<}{Cl}{OCl}\end{} + H_2O$$

Kloorlubi on järelikult soolhappe- ja alakloorishappe-soola segu.

Kloor- ehk pleeklubi on tugevate hapendavate omadustega valge pulber. Teda tarvitatakse rohkel määral pleegitamiseks ja desinfektsiooniks. Samuti puistatakse temaga üle epideemiate ajal surnud loomad,

prügiaugud jne. Sõja ajal on ta üks põhilisi *degasaatoreid*, s. t. vahend „püsipaiksete" keemiliste ründeainete hävitamiseks, mis kauemaks ajaks mürgistavad maapinda ja kõiki sellel asetsevaid esemeid.

3) Õhu käes laguneb kloorlubi süsihappegaasi toimel järjekindlalt. Vee puudumisel kulgeb reaktsioon kloori eraldumisega:

$$Ca(Cl)OCl + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$$

Ümberpöördult, vee manulusel moodustub vaba alakloorishape:

$$2Ca(Cl)OCl + CO_2 + H_2O = CaCl_2 + CaCO_3 + 2HOCl$$

Soolhappe toimel Ca(Cl)OCl-sse eraldub kloor reaktsiooni

$$Ca(Cl)OCl + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

järgi. Seda kasutatakse mõnikord laboratooriumis kloori saamiseks: kloorlupja segatakse kipsiga ja saadud massist vormitakse kuubikud, milledega täidetakse Kipp'i aparaat. Kloorlubja kvaliteedi määrab harilikult kloori hulk, mis eraldub soolhappe toimel. Headele müügil olevaile sortidele vastab koostis $3Ca(Cl)OCl \cdot Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$ ja aktiivse kloori sisaldus kaalult 35—39% suuruses.

4) Kõrgemaprotsendilise, peamiselt kaltsiumhüpokloritist [$Ca(OCl)_2$] koosneva kloorlubja tootmine on tööstuslikult rakendatud alles viimaseil aastail. Tema saamiseks ei kloreerita mitte kuiva $Ca(OH)_2$, vaid selle heljumit väheses hulgas vees. 30° t°-l toimub reaktsioon libedasti võrrandi

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

järgi, kusjuures enamik tekkivast $Ca(OCl)_2$-st peenekristallilise sademena välja langeb. Pärast filtrimist ja kuivatamist saadud tehniline produkt sisaldab 55—75% aktiivset kloori. Vees lahustub ta täielikult, kuna harilik kloorlubi annab koguka sademe $Ca(OH)_2$.

Kloori toimel veesse tekkinud kahe happe — HOCl ja HCl — erinevail tugevusil põhinebki esimese kõige lihtsam saamisviis. Kui vees pulbrilist kriiti ($CaCO_3$) läbi loksutada ja seejärel sinna juhtida kloori, siis reageerib soolhape kriidiga (võrrandi $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$ ja seejärel $H_2CO_3 = CO_2 \uparrow + H_2O$ järgi), alakloorishape aga jääb vabasse olekusse. Reaktsioonisegu destilleerides saame võtlas (vastuvõtjas) vaba HOCl lahjendatud lahuse.

Kõik HOHal tüüpi vabad happed on äärmiselt *ebapüsivad* ühendid ja väga tugevad oksüdeerijad. Reas Cl — Br — J väheneb nende püsivus kiiresti. Seoses sellega võib HOBr-lahuse destilleerimist läbi viia üksnes tugevasti vähendatud rõhu all, HOJ ei saa aga üldse destilleerida.

Samas suunas, kloorilt joodile, nõrgeneb ka HOHal-ühendite *happeline* iseloom. Viimane neist — alajoodishape — omab selgesti avalduvaid amfoteerseid omadusi, kusjuures tema dissotsiatsioon toimub aluselise tüübi järgi ($J^+ + OH'$) isegi veidi suuremal astmel ($K = 3 \cdot 10^{-10}$) kui happelise järgi ($K = 3 \cdot 10^{-11}$). Ühtegi HOHal hapet pole saadud

veevabas olekus. Kõiki neid tuntakse ainult vesilahuseis, millede värvus muutub reas HOCl — HOBr — HOJ kollasest kollakasroheliseni. Lahused on samuti iseloomustava lõhnaga.

Alakloorishappelahuseis toimuvad kolme tüüpi muutused, mida nimetatakse, sest et nad kulgevad üksteisest olenematult, *paralleelreaktsioonideks*:

$$1)\ HOCl = HCl + O$$
$$2)\ 2HOCl = Cl_2O + H_2O$$
$$3)\ 3HOCl = 2HCl + HClO_3$$

Kõik need protsessid võivad toimuda üheaegselt, kuid nende suhtelised kiirused olenevad antud tingimustest. Viimaseid vastavalt muutes saavutatakse seda, et tegelikult toimub ainult ühte tüüpi reaktsioon.

Otsese päikesevalguse mõjul toimub alakloorishape lagunemine tegelikult täies ulatuses esimese reaktsioonina. Samasuguselt toimub see ka hapnikku kergesti siduvate ainete, samuti mõningate katalüsaatorite (näit. Co, Mn jt.) manulusel.

***Katse 33.*** HOCl *katalüütiline lagunemine.* Katseklaasis olevale kangele kloorlubjalahusele lisatakse veidi mingi Co-soola lahust. Katseklaasi soojendamisel eraldub hapnik ühtlase vooluna, mida võib kindlaks teha hõõguva pirruga. Kloorlubja lagunemine toimub võrrandi

$$2Ca(Cl)OCl = 2CaCl_2 + O_2 + 26\ kcal$$

järgi.

Et teist tüüpi lagunemisel saadakse gaasiline aine — *dikloorooksüüd* ($Cl_2O$), kulgeb reaktsioon peamiselt sel teel siis, kui alakloorishappe kangeid lahuseid keedetakse vett siduvate ainete (näit. $CaCl_2$) manulusel.

$Cl_2O$ on erakordselt kergesti plahvatav pruunikaskollane, kloori meenutava lõhnaga gaas. Sellise lõhna omab alati niiske pleeklubi, sest temast õhu süsihappegaasiga väljatõrjutud HOCl laguneb suure hulga $CaCl_2$ manuluse tõttu edasi peamiselt just sel teel. Ümberpöördult, $Cl_2O$ toimimisel veesse tekib HOCl ja sellepärast tuleb $Cl_2O$-le vaadata kui alakloorishappe anhüdriidile.

5) $Cl_2O$ tihnub kergesti erakordselt lõhkevaks punakaspruuniks vedelikuks keemistäpiga $+2^0$ ja külmumistäpiga $-123^0$. Kõige hõlpsamini saadakse teda sel teel, et toimitakse jahutamisel kloori abil värskelt sadestatud kuivasse elavhõbeoksüüdisse. Kogu protsessi võib väljendada järgmise võrrandiga:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

$Cl_2O$ plahvatus on kiire toimuma juba selgi puhul, kui teda vedelikuna ühest nõust teise valatakse, samuti kui teda gaasina soojendatakse või teda kuumade ainetega

puudutatakse. Plahvatusega käib kaasas vaba kloori ja hapniku tekkimine koos suure soojushulga eraldumisega:

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2 + 36 \text{ kcal}$$

Siit järgneb, et $Cl_2O$ on tugevasti endotermiline ühend.

6) Kui hoolikalt kuivatada broomiauru ja õhusegu juhtida üle täiesti kuiva elavhõbeoksüüdi, mis on soojendatud kuni 50—100°-ni, moodustub raske lenduv vedelik (saagis 1—3%), tõenäoselt dibroomoksüüd — $Br_2O$. Kui elavhõbeoksüüdi ja broomilahust $CCl_4$-s 40° t°-l pikemat aega loksutada, siis õnnestub $Br_2O$ saagist tõsta kuni 40%-ni (Benschede ja Schuhmacher, 1935. a.). See ühend, omades nähtavasti kollakaspruuni värvuse, on erakordselt ebapüsiv ja vabas olekus senini alles mitteeraldatav.

7) Eespoolmainitud difluoroksüüdi ($F_2O$) võib kõige hõlpsamini saada sel teel, et lastakse elementaarset fluori toimida tahkesse NaOH-sse või tema lahusesse. Tema moodustumise reaktsioon kulgeb võrrandi

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + F_2O \uparrow$$

järgi. Kuni —145°-ni jahutatult tihnub difluoroksüüd intensiivselt kollaseks vedelikuks, mis tahkub —224° t°-l. Vaatamata sellele, et $F_2O$ on endotermiline ühend (tekkesoojus 11 kcal), on ta siiski võrdlemisi püsiv; näiteks ei lagune ta veel, kui teda kuumutada kuni 125°-ni. Ka külm vesi, milles tema lahustuvus on väike, ei lagunda teda peaaegu sugugi. Vastupidi, kontaktis leeliseste vedelikkudega või tugevate taandite ehk redutseerijate (KJ, $SnCl_2$ jt.) toimel teostub lagunemine üsna kiiresti.

8) Kui vaikse elektripurge varal toimida vedela õhuga jahutatud fluori ja hapniku segusse (gaasilises olekus), siis moodustuvad kergesti oranžpunased fluori hapnikühendi kristallid koostisega $F_2O_2$. Need kristallid sulavad —163° t°-l, siirdudes veripunaseks vedelikuks keemistäpiga —57°. Gaasiline kahvatupruun $F_2O_2$ kaotab, kui teda soojendada kuni —50°-ni, lagunemisreaktsiooni tagajärjel oma värvuse skeemi $F_2O_2 = 2FO$ järgi. Viimane oksüüd tihnub kollaseks vedelikuks —185° t°-l ja külmub —223° t°-l, ilma et ta seejuures uuesti üle läheks ühendiks $F_2O_2$. Nagu esitatud andmeist nähtub, on FO oma füüsikalistelt omadustelt äärmiselt sarnane elementaarse fluoriga. Mitte väiksem ei ole ühtimine ka mõlema aine keemilises aktiivsuses.

Et $F_2O_2$ lagunemise produktiks on nimelt FO, aga mitte $F_2$ ja $O_2$ ekvimolekulaarne segu, seda seletatakse kõnealused oksüüdid avastanud teadlaste (Ruff ja Menzel, 1933. a.) arvates lagunemisprodukti ja HJ vahelise vastastikuse toimega, mis kulgeb võrrandi

$$2FO + 6HJ = 3J_2 + 2HF + 2H_2O$$

järgi. Kui oleks segus olemas $F_2$ ja $O_2$, peaks HJ-ga kiiresti reageerima ainult fluor. Et aga keemias on teada rida juhtumeid, kus reaktsioon tunduvalt kiireneb samaaegselt toimuvate teiste reaktsioonide mõjul, siis ei ole esitatud tõendus küllaldaselt veenev. Seega on võimalik, et FO tõeliselt ei eksisteeri ja $F_2O_2$ lagunemise produktideks on vahetult fluor ja hapnik.

HOCl lagunemisel kolmandat tüüpi juhul moodustuvad kaks tugevat hapet. Seepärast toimub lagunemine eriti kergesti leeliseses keskkonnas. Samal viisil, kuid veelgi kiiremini kulgeb reaktsioon

$$3HOHal = 2HHal + HHalO_3$$

ka alabroomishappe ja alakloorishappe puhul, millede jaoks see lagunemisviis osutub ainsaks tähelepanduks.

Et $HHalO_3$ tekkeprotsess toimub kiiremini soojendamise korral, saadaksegi vastavate hapete — kloorhappe, broomhappe ja joodhappe soolasid vaba halogeeni toimel kuumasse leelislahusesse. Reaktsioon kulgeb järgmiselt:

$$3Hal_2 + 6KOH = 3KHal + 3KOHal + 3H_2O$$
$$3KOHal = KHalO_3 + 2KHal$$

või üldiselt:

$$3Hal_2 + 6KOH = KHalO_3 + 5KHal + 3H_2O$$

Et hapete $HHalO_3$ kaaliumsoolad (vastupidiselt naatriumsooladele) on külmas vees raskesti lahustuvad, sadestuvad nad vedeliku jahutamisel välja.

Kaaliumkloraati ($KClO_3$) kasutatakse peamiselt tuletikutööstuses ja pürotehnikas (signaalrakettide valmistamisel jne.). Kaaliumjodaat ja kaaliumbromaat leiavad tarvitamist mõnesugustes keemilistes analüüsides. Vees kergesti lahustuv $NaClO_3$ osutub heaks umbrohu hävitamise vahendiks (raudteel jne.). Kõik kloorhappesoolad on väga mürgised.

Kaaliumkloraat annab kuumutamisel võrdlemisi kergesti ära hapniku; seepärast kasutataksegi seda menetlust laboratooriumis hapniku saamiseks. Sulatatud $KClO_3$ toetab põlemist energiliselt. Tema segud mõningate kergesti oksüdeeruvate ainetega (väävliga, fosforiga, suhkruga jt.) plahvatavad löögist. Üldiselt samasuguste omadustega on $KBrO_3$ ja $KJO_3$.

***Katse 34.*** $KClO_3$ saamine. Kuuma kange KOH-lahusega nõusse juhitakse laia juhtetoru kaudu kloori. Mõne minuti pärast hakkavad settima läikivad $KClO_3$ kristallid. Pärast lahuse jahutamist filtritakse saadud sool, pestakse filtril külma veega ja kuivatatakse.

***Katse 35.*** $KJO_3$ saamine. Kuuma 50%-lisse KOH-lahusesse puistatakse peeneks hõõrutud joodi ja aetakse vedelik keema: tekib valge kristalne $KJO_3$ sade.

***Katse 36.*** Pirru põlemine sulas $KClO_3$-s. Katseklaasis sulatatakse ja kuumutatakse veidi $KClO_3$, kuni hakkab eralduma hapnikku. Seejärel pistetakse raudtangide abil sulasse $KClO_3$-sse pika pirru hõõguv ots. Toimub erakordselt äge pirru põlemine. Katset tuleb teostada ettevaatlikult, sest katseklaasi avast paiskub sageli sula massi pritsmeid välja.

***Katse 37.*** $KClO_3$ ja väävli segu plahvatus. Paberitükil segatakse puupilpakese abil ettevaatlikult, kuid hoolega väga väikesed hulgad peeneks hõõrutud $KClO_3$ ja väävlit, asetatakse saadud segu lapikule rauatükile ja lüüakse tema peale vasaraga. Toimub energiline plahvatus.

Et klooriga reageerimisel moodustub ühe $KClO_3$ molekuli kohta 5 KCl molekuli, siis kulub tunduv osa võrdlemisi kallist KOH ebaproduktiivselt. Selle vältimiseks valmistatakse tehnikas esmalt $Ca(ClO_3)_2$, milleks soojendades juhitakse kloori kustutatud lupja sisaldavasse vette (lubjapiima):

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

Saadud lahust segatakse siis kaaliumkloriidiga ekvivalentsetes hulkades, kusjuures vastastikusel reageerimisel moodustuvad $KClO_3$ ja $CaCl_2$:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2$$

Kaaliumkloraati saadakse ka kuuma KCl-lahuse elektrolüüsimisel.

Kloorhape ja broomhape on tuntud ainult lahustes; seevastu võidakse joodhapet saada vees väga kergesti lahustuvate kristallide kujul, mis täielikult püsivad harilikul temperatuuril. Kõik kolm ainet on värvusetud.

Vaba $HClO_3$ on tugev hape (dissotsieerunud ligikaudu sama astmeni kui HCl ja $HNO_3$) ja väga energiline oksüdeerija. Juba 40%-lises vesilahuses kutsub ta esile temaga kokkupuutuvate põlevate ainete (näit. paberi) süttimise. Nende mõlemate omaduste poolest seisab broomhape $HClO_3$-le väga lähedal, kuna aga joodhappe happelised ja oksüdeerivad omadused avalduvad juba märksa nõrgemalt ($K = 2 \cdot 10^{-1}$). Vastupidiselt vabadele $HHalO_3$-hapetele ei osutu nende soolad aluselistes ega neutraalsetes lahustes oksüdeerijaiks.

Vastavad $HClO_3$ ja $HBrO_3$ anhüdriidid on tundmatud. Seevastu moodustub tahke $HJO_3$ kuumutamisel kuni 200°-ni valge kristalne pulber $J_2O_5$, mis annab veega taas $HJO_3$; kui teda aga kuumutada üle 275°, laguneb ta joodiks ja hapnikuks. Joodhappeanhüdriid leiab kasutamist gaas-analüüsis. Vastupidiselt $Cl_2O$-le on ta eksotermiline ühend (tekkesoojus elementidest + 48 kcal).

***Katse 38.*** $HClO_3$ ja KJ vastastikune toime. Võetakse kaks katseklaasi ja valatakse kummassegi veidi Berthollet' soola ja kaaliumjodiidilahust. Kui seepeale ühte katseklaasi lisatakse natuke väävelhapet, toimub seal vedeliku aeglane pruunistumine joodi eraldumise tagajärjel:

$$KClO_3 + 6KJ + 3H_2SO_4 = KCl + 3K_2SO_4 + 3J_2 + 3H_2O$$

Et kontroll-katseklaasis ei ole mingit reaktsiooni märgata, siis ilmneb katsest näitlikult, et oksüdeerivad omadused lahuses kuuluvad ainult $HClO_3$-le endale (moodustub katsel $KClO_3$ ja $H_2SO_4$ vastastikusel toimel), aga mitte tema sooladele.

***Katse 39.*** Suhkru ja $KClO_3$ segu süttimine. Väike kogus (eraldi) peeneks hõõrutud ja (pilpakesega paberitükil) hoolega segatud suhkru ja $KClO_3$ segu puistatakse plekitükile ja lastakse pikast klaastorust tilk kontsentreeritud $H_2SO_4$ sinna peale. Väljatõrjutud vaba kloorhappe toimel süttib segu ja põleb väga efektselt lõpuni.

10) Kloorhappe- ja broomhappelahust võidakse saada lahjendatud $H_2SO_4$ toimel nende baariumsooladesse. Sealjuures moodustuvad näiteks reageeringul

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$$

raskesti lahustuv baariumsulfaat ja vaba kloorhape. Kui $BaSO_4$ sade on ära filtritud, võib väljaaurutamise teel lahust madalatel temperatuuridel (vaakuumis) kontsentreerida kuni u. 40%-lise $HClO_3$-sisalduseni. Saadakse püdel värvuseta vedelik, mis üle $40^0$ soojendamisel laguneb plahvatades.

11) Joodhape tekib eriti kloori toimel vees loksutatud joodisse reaktsiooni

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_3 + 10HCl$$

järgi. Seepärast kaob juhul, kui mingi joodvesinikhappesoola lahusele lisada kloorvee liiga, esialgu ilmuv joodi värvus peagi lahusest.

$HJO_3$ saamiseks kasutatakse harilikult joodi ja kange lämmastikhappe vastastikust toimet võrrandi

$$3J_2 + 10HNO_3 = 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$$

järgi. Eralduvad lämmastikoksüüdid eemaldatakse vedelikust tugeva õhujoa läbijuhtimise varal. Jahutamisel setivad kontsentreeritud lahusest värvusetud, õhu käes laialivalguvad $HJO_3$ kristallid.

Väga huvitav joodhappe s o o l a d e saamise meetod seisab joodi toimes $HClO_3$ sooladesse lämmastikhapus lahuses skeemi

$$2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$$

järgi. Vastupidiselt $HClO_3$-le ja $HBrO_3$-le on $HJO_3$-le väga iseloomustav kristallumine koos tema sooladega. Tuntud on näiteks $NaJO_3 \cdot 2HJO_3$, $KJO_3 \cdot HJO_3$, $KJO_3 \cdot 2HJO_3$ jne.

***Katse 40.*** $HJO_3$ m o o d u s t u m i n e. Lahjendatud KJ-lahusele lisandatakse katseklaasi väikeste annustena kloorvett, kogu aeg loksutades. Esialgu ilmuv vaba joodi tume värvus kaob peagi jälle.

***Katse 41.*** $HJO_3$ s a a m i n e. Laias katseklaasis soojendatakse tõmbekapis 1 g peeneks hõõrutud joodi koos suitseva lämmastikhappega. Toimub äge reaktsioon, mille puhul eraldub pruune aure ja sadestub värvuseta $HJO_3$ kristalle.

12) $J_2O_5$ ja $JF_5$ vastastikusel toimel võidakse saada viievalentse joodi o k s ü f l u o r i i d koostisega $JOF_3$. Viimane kujutab endast värvuseta, kristalset, niiskes õhus laialivalguvat ning vees väga hästi lahustuvat ainet. Soojendamisel laguneb $JOF_3$ kergesti.

13) $KClO_3$ ja oblikhappe ($H_2C_2O_4$) niisutatud segu soojendamisel kuni $60^0$-ni tekib reaktsiooni

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 = K_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O + 2ClO_2$$

järgi rohekaskollane k l o o r d i o k s ü ü d, mis jahutamisel alla $+10^0$ tihnub punakaspruuniks vedelikuks ja mida sel teel võidakse $CO_2$-st eraldada. Teda leidub osaliselt ka $HClO_3$ kuumutamisel tekkivais lagunemisproduktides. Tahkes olekus esineb $ClO_2$ oranžpunaste kristallidena, sulamistäpiga $-76^0$. Tema auru tihedus vastab lihtsale valemile. $ClO_2$ on tugevasti endotermiline (tekkesoojus 27 kcal) ja väga ebapüsiv ühend; seepärast plahvatab ta energiliselt, kui teda puudutada oksüdeerimisvõimeliste ainetega, samuti kuumutamisel.

14) $ClO_2$ lahustub vees hästi ja laguneb tema toimel äärmiselt aeglaselt. $ClO_2$ ja leelislahuse reageerimisel aga moodustuvad kahe happe — kloorhappe ja kloorishappe vastavad soolad:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

Eraldi kloorhappest võib kloorishapet saada tema baariumsoola kaudu võrrandite

$$BaO_2 + 2ClO_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2$$
$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_2$$

järgi.

Olles äärmiselt ebapüsiv vabas olekus, seisab kloorishape oma omadustelt HOCl ja $HClO_3$ vahel. Nii tema ise kui ka tema soolad pole senini veel praktilist kasutamist leidnud. Huvitav on, et viimaste lahustele (nagu ka HOCl-sooladele) on omane tugev hapendav toime mitte ainult hapus, vaid ka neutraalses ja leeliseses keskkonnas. Teisest küljest on $KMnO_4$ toimel kloritid ise suutelised oksüdeeruma kloraatideks. Tahkes olekus plahvatavad $HClO_2$-soolad kergesti kuumutamisel või löögi tagajärjel.

Kuumutamisel kuni 356°-ni sulab $KClO_3$ ja hakkab siis lagunema; lagunemine võib toimuda kahes suunas:

$$1)\ 2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$
$$2)\ 4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Reaktsioon kulgeb esimesel puhul katalüsaatori ($MnO_2$ jt.) manulusel, teisel juhul — tema puudumisel. Tema teist tüüpi lagunemisel tekkiv sool — kaaliumperkloraat ($KClO_4$) — lahustub vees väga vähe ja seepärast võidakse teda kergesti eraldada kaaliumkloriidist.

$KClO_4$ kasutatakse mõnede lõhkeainete valmistamisel. 610° t°-l sulab ta ning hakkab lagunema võrrandi

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

järgi. Tehnikas saadakse $KClO_4$ harilikult $KClO_3$-lahuse elektrolüüsimisel. Reaktsioon kulgeb skeemi

$$KClO_3 + H_2O = H_2\ (katood) + KClO_4\ (anood)$$

järgi.

Kontsentreeritud $H_2SO_4$ toimel $KClO_4$-sse saadakse vaba perkloorhape ($HClO_4$) — värvuseta, õhus tugevasti suitsev vedelik, mis tahkub —112° t°-l. Et $HClO_4$ destilleerub vähendatud rõhu all ilma lagunemata, võidakse teda hõlpsasti eraldada reaktsioonsegust:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows KHSO_4 + HClO_4$$

Veevaba $HClO_4$ on vähepüsiv ja plahvatab mõnikord lihtsalt säilitamisel. Samuti plahvatab ta kuumutamisel üle 90°. Tema vesilahused on aga täiesti püsivad. Huvitav on, et veevaba $HClO_4$ ise on väga liikuv vedelik, kuna aga tema kanged vesilahused omavad õli konsistentsi. Neid jahu-

tades võib saada kristallhüdraadi — $HClO_4 \cdot H_2O$, mis sulab +50° t°-l. Oksüdeerijana on $HClO_4$ vähem aktiivne kui $HClO_3$ ja lahjendatud vesilahuseis ei ilmuta ta peaaegu üldse hapendavaid omadusi. Ümberpöördult, happena on ta väga tugev, võrdseis tingimustes mõnevõrra isegi enam dissotsieerunud kui HCl ja $HNO_3$. Rõhuv enamik $HClO_4$-soolasid on värvuseta ja vees kergesti lahustuvad.

Kui kuumutada perkloorhappe ja fosforhappeanhüdriidi ($P_2O_5$) segu, siis on destilleerimise tulemuseks värvuseta õlitaoline vedelik (sulamistäpp —91°, keemistäpp +80°) — perkloorhappeanhüdriid, mis tekib reaktsioonil:

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

Kuigi $Cl_2O_7$ plahvatab löögist ja tugeval kuumutamisel, on ta siiski märksa püsivam kui $Cl_2O$. Ainetega nagu S, P, paber, saepuru jne. perkloorhappeanhüdriid normaaltemperatuuril ei reageeri. Vastastikusel toimel veega moodustub uuesti perkloorhape.

$HClO_4$-le ja $Cl_2O_7$-le vastavad ühendid on broomi jaoks tundmatud. Seevastu on hästi läbi uuritud $HJO_4$ — perjoodhape, värvuseta kristalne aine, mis õhu käes kergesti laiali valgub. Harilikult eraldub ta kahe osa veega 130° t°-l sulavate kristallidena koostises $HJO_4 \cdot 2H_2O$. Edasisel kuumutamisel toimub lagunemine, mille puhul tekib vett, hapnikku ja $J_2O_5$. $HJO_4$ happelised ja oksüdeerivad omadused avalduvad võrdlematult nõrgemini kui $HClO_4$-l. Temale vastav anhüdriid on tundmatu.

15) Happena on $HJO_4$ nõrgem kui joodhape, hapendajana seevastu aktiivsem kui $HJO_3$ (kuid vähem kui HOJ). Keemilisest seisukohast ülihuvitav on $HJO_4$ suhe veega. Mõlema aine vastastikusel toimel võib olenevalt tingimustest moodustuda mitu ühendit üldise valemiga $(HJO_4)_x \cdot (H_2O)_y$. Kõigis neis ühendeis on vee vesinikud suutelised kas täielikult või osaliselt asenduma metalliga täiesti samasuguselt kui $HJO_4$ endagi vesinik. Seoses sellega tuleb seda tüüpi ühendeid võtta harilikult kui liithappeid ja neile antakse järgmised valemid: $HJO_4$ ($x = 1$; $y = 0$), $H_3JO_5$ ($x = 1$; $y = 1$), $H_4J_2O_9$ ($x = 2$; $y = 1$), $H_5JO_6$ ($x = 1$; $y = 2$). Hapud soolad on tuntud kõigi loetletud struktuurtüüpide jaoks, kesksed — ainult mõningate kohta. Eriti on aga saadud $Ag_5JO_6$ ja $Ba_5(JO_6)_2$, milledes $H_5JO_6$ esineb viiealuseliste happena. $H_5JO_6$ tiitrimine NaOH-lahusega toimub, olenevalt tarvitatava indikaatori loomusest, järgmiselt:

$$H_5JO_6 + NaOH = NaH_4JO_6 + H_2O \quad \text{(metüüloranž)}$$
$$H_5JO_6 + 2NaOH = Na_2H_3JO_6 + 2H_2O \quad \text{(fenoolftaleiin)}$$

16) Perjoodhapete soolad lahustuvad vees tavaliselt raskesti. Neid saadakse harilikult kloori toimel vastavatesse joodhappesooladesse leeliseses keskkonnas, näiteks reaktsiooni

$$NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 = 2NaCl + Na_2H_3JO_6$$

järgi või $HJO_3$-soolade lahuste elektrolüüsimisel.

17) Peale nende halogeenide hapnikühendite, milledest oli juttu eespool, on tuntud veel mõningad. Neist on teoreetilises mõttes kõige huvitavamad kolmevalentse joodi derivaadid, milledes joodil on *metalliline* iseloom. Nii näiteks on tuntud soolad koostisega $JPO_4$, $J(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $J(CH_3COO)_3$. Viimase lahuse elektrolüüsimisel eraldub jood katoodile, millega tõestataksegi tema positiivne laeng. Sama tüüpi ühendeisse kuulub nähtavasti ka $JCl_3$. Vaba alust — $J(OH)_3$ — pole senini veel eraldatud.

Kolmevalentse joodi derivaatide moodustumist võib täheldada eriti $J_2$- ja $AgNO_3$-lahuse vastastikusel toimel hoolikalt veest vabastatud piirituses (absoluutses alkoholis):

$$J_2 + AgNO_3 = AgJ\downarrow + JNO_3$$
$$3JNO_3 \rightleftarrows J_2 + J(NO_3)_3$$

Nagu nähtub ülaltoodud võrrandeist, on $J(NO_3)_3$ seejuures tasakaalus *ühevalentse* joodi nitraadiga. Nähtavasti analoogiliselt kulgevad reaktsioonid ka joodi asendamisel broomiga (Ušakov ja Tšistov, 1935. a.).

$J_2O_5$ soojendamisel kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga kuni joodi aurude eemaldumiseni saadakse vedelik, milles aeglaselt sadestuvad kollased, õhu käes laialivalguvad kolmevalentse joodi aluselise sulfaadi kristallid — $(JO)_2SO_4$. Nende käsitlemine veega viib kollase, raskesti lahustuva pulbri ($J_2O_4$) eraldumiseni. Sellele oksüüdile tuleb vaadata kui kolmevalentse joodi *aluselisele* joodhappesoolale — $(JO)JO_3$.

Tahke joodi töötlemisel osooniga moodustub kollakas, õhu käes (lagunemisega) väga kergesti laialivalguv pulber koostisega $J_4O_9$. Viimane kujutab endast kolmevalentse joodi *keskset* joodhappesoola — $J(JO_3)_3$.

18) Osooni liia toimel veest hoolega vabastatud broomisse moodustuvad oksüüdi $Br_3O_8$ värvuseta kristallid. See ühend on äärmiselt ebapüsiv ja teda võib säilitada lühikest aega vaid osooni liias või väga madalatel temperatuuridel. $Br_3O_8$ annab veega värvusetu, vaba broomi mittesisaldava lahuse.

19) Osooni ja kloordioksüüdi vastastikusel toimel tekib dikloorheksoksüüd — $Cl_2O_6$. See oksüüd kujutab endast tumepunast õli, mis tahkub —1° t°-l. Puhtal kujul on ta küllaldaselt püsiv ja laguneb vaid aeglaselt, kuid mitmesuguste orgaaniliste ainete manulusel plahvatab ta kergesti. Molekulaarkaalu määramine räägib selle poolt, et auruna on tasakaal $Cl_2O_6 \rightleftarrows 2ClO_3$ tugevasti paremale poole nihkunud. Seevastu koosneb vedelik nähtavasti paaris molekulidest. Veega kulgeb energiline reaktsioon skeemi

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

järgi. Kõnealune oksüüd on seega kloorhappe ja perkloorhappe *sega-anhüdriid*.

20) Joodi toimel $AgClO_4$ eetrilahusesse sadestub AgJ ja moodustub värvusetu *kloorülihapend* ($Cl_2O_8$). See ei lendu koos eetriaurudega ja on lahjendatud lahuseis täielikult püsiv. Metallidega annab ta perkloraate [näit. skeemi $Zn + Cl_2O_8 = Zn(ClO_4)_2$ järgi], veega aga laguneb ta kergesti perkloorhappeks ja väga ebapüsivaks *perkloorhappe perhappeks* ($HClO_5$):

$$Cl_2O_8 + H_2O = HClO_4 + HClO_5$$

$Cl_2O_8$ eetrilahuse vastastikusel toimel vaba joodiga leiab aset tasakaal skeemi

$$Cl_2O_8 + J_2 \rightleftarrows Cl_2 + J_2O_8,$$

järgi, kusjuures tekkiv *joodperoksüüd* on samuti värvusetu, kuid juba märksa vähem püsiv. Kõik kolm ülihapendilist ühendit on tuntud ainult lahuses.

Kuigi eespool on juba esitatud kloori üksikute hapete ja soolade nimetused, oleks neid siiski kasulik kõrvutada, lisandades neile veel vähepüsiva ja praktilist tähtsust mitteomava happe $HClO_2$. Joodi ja broomi tuntud hapete ja soolade nimetused tuletatakse samal viisil.

| Hape | Valem | Soolade nimetused |
|---|---|---|
| *Alakloorishape* | HOCl | alakloorishappesoolad ehk hüpokloritid |
| *Kloorishape* | $HClO_2$ | kloorishappesoolad ehk kloritid |
| *Kloorhape* | $HClO_3$ | kloorhappesoolad ehk kloraadid |
| *Perkloorhape (üli-kloorhape)* | $HClO_4$ | ülikloorhappesoolad ehk perkloraadid |

Kui omavahel võrrelda kloori hapnikuliste hapete omadusi nende tähtsamais punktides — hapete tugevuses ja oksüdeerimisaktiivsuses, siis saadakse järgmine skeem:

happesuse suurenemine

$$HOCl,\ HClO_2,\ HClO_3,\ HClO_4$$

oksüdeerimisaktiivsuse suurenemine

Oksüdeerimisaktiivsus on niisiis muutuv vastupidiselt happesusele. Ta on seda suurem, mida vähem püsiv on käsitletav hape. Tõeliselt eksisteerivad alakloorishape ja kloorishape ainult väga lahjendatud lahuseis; kloorhappe kontsentratsiooni võib viia juba kuni 40%-ni, perkloorhape aga on tuntud veevabas olekus. Esimesed kolm hapet lagunevad lahuseis aegamööda, viimane aga võib neis tingimustes säilida ükskõik kui kaua. Kuigi vastavad soolad on harilikult märksa püsivamad kui happed ise, on nende suhteline püsivus umbes samasugune kui viimaseil.

21) Et püsivaim kõigist kloori hapnikulisist happeist on $HClO_4$, võiks ehk oodata, et kloori ja leelise vastastikusel toimel peaks ta kohe tekkima. Tõeliselt aga saadakse alguses vähempüsivad ühendid, mis siis vaid aegamööda (kiiremini — soojendatult) siirduvad enampüsivaiks. Rea sääraste juhtude vaatlemise alusel formuleeris Ostwald (1897. a.) nn. a s t m e l i s t e r e a k t s i o o n i d e r e e g l i, mille võiks väljendada järgmiselt: *keemilistes protsessides moodustuvad alguses harilikult mitte kõige püsivamad ained, vaid need, mis on algsele süsteemile ebapüsivuselt kõige lähemad.*

Paljudel juhtudel toimuvad sääraste v a h e p r o d u k t i d e edasised muutumised reaktsioonides sedavõrd kiiresti, et me ei märka nende olemasolu. Siiski õnnestub tihti, kui vastavalt muuta tingimusi, neid vaheprodukte avastada. Kui näiteks hakkaksime otsekohe toimima klooriga väga kontsentreeritud leelislahusesse ja väga tugeval soojendamisel, siis me üldse ei märkaks kloori hapnikuliste hapete moodustumist,

vaid saaksime kohe lõpp-produktid, mis on kõige püsivamad kõrgeil temperatuuril, nimelt hapniku ja HCl-soola. Reguleerides leelise kontsentratsiooni ja soojendust, võiks siiski eraldada HOCl-, $HClO_3$- ja $HClO_4$-soolad. Alamal on skemaatiliselt kujutatud astmeliste reaktsioonide reegel, rakendatult $Cl_2$ ja NaOH vahelise reaktsioonile. Kõrvuti on näidatud ligikaudsed temperatuurid, milledel protsess jõuab ühe või teise staadiumini.

$$12Cl_2 + 24NaOH$$
$$\sim 10^0 \mid 12NaOCl + 12NaCl$$
$$\sim 100^0 \mid 4NaClO_3 + 20NaCl$$
$$\sim 400^0 \mid 3NaClO_4 + 21NaCl$$
$$\sim 600^0 \mid 6O_2 + 24NaCl$$

Ostwaldi reegel peegeldab erakordselt tähtsat looduslikku reeglipärasust. Tõepoolest, kui keemilistes protsessides korraga moodustuksid kõige püsivamad ained, siis ulatuks tuntud keemiliste ühendite arv küll ainult sadadesse. Elu ise muutuks võimatuks, sest et kõik orgaanilised ained on vähem püsivad kui sellised elementidest moodustatud lihtsad ühendid nagu $H_2O$, $CO_2$, $N_2$ jt.

Kõigil neil juhtudel, kui suhteliselt vähem püsivate reaktsiooniproduktide edasine muutumine teostub väga ruttu või, ümberpöördult, väga aeglaselt, meie neid tegelikult kas ei märka või ei arvesta vaheprodukte. Seetõttu ei paistagi Ostwaldi reegliga väljendatud seaduspärasus kohe silma. Ometi läheb sageli ainult tema abil korda selgusele jõuda liitreaktsioonide iseloomus ja suunata neid maksimaalse tehnilise otstarbekuse poole.

**§ 4. Hapendus- ja taandusreaktsioonid.** Kõik anorgaanilise keemia protsessid võib jaotada kahte liiki: a) mis toimuvad reageerivate elementide valentsi *muutuseta* ja b) mis toimuvad valentsi *muutusega*.

Esimesse kuuluvad mitmesugused vahetusreaktsioonid jt., millede võrrandid on harilikult väga lihtsad. Teise liiki kuuluvad väljatõrjereaktsioonid ja terve rida teisi, sageli väga keerulisi keemilisi protsesse. Nende võrrandite kiireks ning õigeks koostamiseks on paratamatult tarvilik omada eriti väljatöötatud metoodikat.

Teist liiki reaktsioone nimetatakse *hapendus- ja taandusreaktsioonideks* ehk lühendatult redoks-reaktsioonideks. Juba nimetus ise näitab, et oksüdeerumise ehk hapendumise all tuleb mõista aine ühinemist (liitumist) hapnikuga, redutseerimise ehk taandumise all — hapniku eemaldumist (lahkumist). Mõisteid „oksüdatsioon" ja „reduktsioon" võib aga ulatuslikult üldistada, kui arvesse võtta, et hapnik peaaegu alati tõmbab enda külge elektronid temaga ühinevalt elemendilt. Selle tagajärjel seisab *oksüdatsiooni* olemus oksüdeeritava aine *elektronide kaotuses*. Reduktsioonil seevastu saab ta varem äraantud elektronid tagasi. Järelikult seisab *reduktsiooni* olemus

redutseeritavale ainele elektronide külgeliitumises. Edasisteks arutlusteks pole sugugi oluline, kas elektronid siirduvad ühelt aatomilt teisele täielikult (iooniline side) või tõmmatakse nad üksteisest enamvähem eemale (polaarne side). Seepärast räägime käesoleva paragrahvi materjalide arutlemisel lihtsuse mõttes elektronide liitumisest ja kaotusest (äraandmisest), olenematult valentsi vahekorra tõelisest iseloomust. Järelikult võib oksüdatsioonilis-reduktsioonilisi ehk hapendus-taandusreaktsioone vaadelda kui protsesse, mis on seotud elektronide üleminekuga ühelt aatomilt teisele.

Vaatleme rida klooriühendeid:

$$HCl \qquad Cl_2 \qquad Cl_2O \qquad Cl_2O_7$$

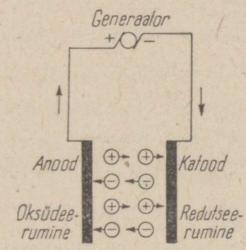
HCl-s tõmbab kloor, mis on selles ühevalentne, vesinikult ära ühe elektroni ja omab seega negatiivse laengu. $Cl_2$ molekulis ei tõmba ükski aatomeist elektrone tugevamini eemale kui teine; järelikult on nende igaühe laeng võrdne nulliga. $Cl_2O$-s on kloor jällegi ühevalentne, aga hapnik tõmbab kloorilt ära ühe elektroni ja järelikult omab viimane positiivse laengu. $Cl_2O_7$-s on kloor seitsmevalentne ja samuti positiivselt laetud. Skemaatiliselt võiks kõike seda märkida nii:

| —1 | 0 | 1 | 7 |
|---|---|---|---|
| HCl | $Cl_2$ | $Cl_2O$ | $Cl_2O_7$ |
| *A* | *B* | *C* | *D* |

Kõneldes kloori üleminekust olekust *A* olekusse *D*, võime öelda, et ta annab ära 8 elektroni, üleminekul *C*-st *D*-sse — 6 elektroni, *B*-st *D*-sse — 7 elektroni jne. Vastupidi, üleminekul *D*-st *C*-sse seob iga klooriaatom 6 elektroni, *D*-st *B*-sse — 7 elektroni, *D*-st *A*-sse — 8 elektroni. Ainet, mille koostisse liitub element, mis protsessis seob endaga elektrone, nimetatakse oksüdeerijaks (hapendajaks), ainet, mille koostises on element, mis annab ära elektrone, redutseerijaks (taandajaks).

1) Kõige lihtsamaks redoks-süsteemiks on elektrolüüsi seadeldis (vt. joonise 141 skeemi). Temas annab katood kogu aeg ioonidele elektrone, s. t. ta on redutseerijaks, anood aga tõmbab kogu aeg neid ära, s. t. ta funktsioneerib oksüdeerijana.

Redoks-reaktsiooni võrrandi koostamiseks on kõigepealt tarvis teada nii lähteainete kui ka lõppsaaduste keemilisi valemeid. Esimesi me muidugi teame, teisi aga tuleb kindlaks määrata kas erilise keemilise uurimisega või otse elementide tuntud omaduste põhjal. Et aga redoks-protsessid kulge-



Joon. 141. Elektrolüütilise oksüdatsiooni ja reduktsiooni skeem.

vad harilikult vesilahuseis, siis ei ole võimalik vahetult kindlaks teha, kas *vesi* võtab osa reaktsioonist või tekib ta reaktsioonil, ja see kõik selgub ainult võrrandi koostamisel.

Näitena vaatleme kaaliumperkloraadi ja metallilise alumiiniumi vastastikust toimet väävelhappelises keskkonnas. Reaktsioonisaaduste uurimine näitab, et sealjuures moodustuvad KCl ja $Al_2(SO_4)_3$. Järelikult

$$KClO_4 + Al + H_2SO_4 = KCl + Al_2(SO_4)_3 \qquad (I)$$

Leides reaktsiooni kestel valentsi muutnud elementide laengud ja kirjutades need elementide kohale, saame:

$$\overset{7}{K}\overset{}{Cl}\overset{}{O_4} + \overset{0}{Al} + \overset{}{H_2}\overset{}{S}\overset{}{O_4} = \overset{-1}{K}\overset{}{Cl} + \overset{3}{Al_2}(\overset{}{S}\overset{}{O_4})_3 \qquad (II)$$

Võrrandist (II) nähtub, et kloori valents muutus +7 kuni —1. Järelikult on $KClO_4$ *oksüdeerija* ja üks tema molekul (täpsemini kloor) saab reaktsiooni vältel juurde 8 elektroni. Teisest küljest muutus alumiiniumi valents 0-st kuni +3. Seega on alumiinium *redutseerija* ja iga tema aatom kaotab (loovutab) 3 elektroni. Märkides seda vastavate ainete all, saame:

$$\overset{7}{K}\overset{}{Cl}\overset{}{O_4} + \overset{0}{Al} + \overset{}{H_2}\overset{}{S}\overset{}{O_4} = \overset{-1}{K}\overset{}{Cl} + \overset{3}{Al_2}(\overset{}{S}\overset{}{O_4})_3 \qquad (III)$$

$$\boxed{8} \qquad \boxed{3}$$

Aga kõik reaktsiooni astuvad ja reaktsioonis saadavad ainete molekulid on elektroneutraalsed. Seepärast *peab reaktsiooniprotsessil redutseerija poolt äraantud elektronide üldine hulk võrduma oksüdeerija poolt saadud elektronide üldhulgaga*. Siit leiame võrrandi *põhilised koefitsiendid* oksüdeerijale ja redutseerijale:

$$3KClO_4 + 8Al + H_2SO_4 = KCl + Al_2(SO_4)_3 \qquad (IV)$$

$$\boxed{8} \qquad \boxed{3}$$

Nüüd kontrollime iga elemendi aatomite arvu kummalgi võrrandi poolel ja asetame vastavad koefitsiendid (kontrollimist on otstarbekas alata elementidest, mis muudavad reaktsiooni kestel oma valentsi; vesinikku ja eriti hapnikku tuleb kontrollida harilikult viimastena, kui nad ei kuulu võrrandisse vabas olekus). Koefitsientide abil korrastades Cl, Al, K ja S aatomite arvu võrrandi kummalgi poolel, jõuame järgmisele avaldisele:

$$3KClO_4 + 8Al + 12H_2SO_4 = 3KCl + 4Al_2(SO_4)_3 \qquad (V)$$

Kontrollides vesinikku näeme, et teda paremal poolel üldse ei ole. Et reaktsiooni toimumisel vesinik ei eraldunud, siis on ta osa võtnud nähtavasti v e e moodustamisest. Seepärast omame lõplikult:

$$3KClO_4 + 8Al + 12H_2SO_4 = 3KCl + 4Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \qquad (VI)$$

Kontrollides hapnikku veendume selles, et võrrand on koostatud õigesti.

Ülalarutletut lühidalt sõnastades jõuame redoks-reaktsioonide võrrandite koostamisel järgmise loogilise järjepärasuseni (möödaminnes käsitleme komplitseerituma näitena $As_2S_3$ ja $HNO_3$ vastastikust toimet):

I. Teeme kindlaks reaktsiooni lõppsaaduste valemid:

$$As_2S_3 + HNO_3 = H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

II. Määrame reaktsioonist osavõtvate elementide valentsi enne ja pärast reaktsiooni:

$$\overset{3\ -2}{As_2S_3} + \overset{5}{HNO_3} = \overset{5}{H_3AsO_4} + \overset{6}{H_2SO_4} + \overset{2}{NO}$$

III. Arvutame elektronide hulga, millised kaotab üks redutseerija molekul ja mis liituvad oksüdeerija molekuliga:

$$\overset{3\ -2}{As_2S_3} + \overset{5}{HNO_3} = \overset{5}{H_3AsO_4} + \overset{6}{H_2SO_4} + \overset{2}{NO}$$

$2 \cdot 2 + 8 \cdot 3$

$\boxed{28}$ $\boxed{3}$

IV. Leiame p õ h i l i s e d k o e f i t s i e n d i d, s. t. oksüdeerija ja redutseerija koefitsiendid:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 = H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

$\boxed{28}$ $\boxed{3}$

V. Kontrollime iga elemendi aatomite arvu (esialgu ilma hapnikuta ja vesinikuta) mõlemal võrrandi poolel ja neid võrreldes asetame kohale koefitsiendid:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

VI. Kontrollime vesinikku ja leiame reaktsioonist osavõtvate veemolekulide hulga:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

VII. Kontrollime hapnikku ja veendume selles, et võrrand on koostatud õigesti.

On endastmõistetav, et reaktsiooni ei tarvitse mitu korda ümber kirjutada ja kõik ülaltoodud operatsioonid teostatakse järjekindlalt ühe ja sama võrrandiga (mõninga harjumuse järgi peast). Koefitsientide õige asetuse puhul on iga elemendi aatomite arv võrrandi mõlemas osas võrdne. Ilma valentsi muutuseta toimuvad reaktsioonid samuti, aga langevad välja punktid III ja IV.

*Harjutusi:* Lõpetada järgmised skemaatilised võrrandid:

1) $Sb_2S_5 + HNO_3 = H_3SbO_4 + H_2SO_4 + NO$
2) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl$
3) $HOCl + Br_2 = HBrO_3 + HCl$
4) $HClO_3 + HCl = Cl_2$

2) Oksüdeerijatega ja redutseerijatega töötades on tihti väga sobiv kasutada nende normaalkontsentratsioone. Oksüdeerija ja redutseerija normaalkontsentratsiooni all mõistetakse lahust, mis sisaldab ühes liitris ühe oksüdeeriva gramm-ekvivalendi (teisiti — normaalse oksüdeeriva kaalu), s. t. gramm-molekuli osa, mis vastab ühele iga molekuli poolt liidetavale või kaotatavale elektronile. Näiteks kui kasutada oksüdeerijana $HClO_3$, mis redutseerub reaktsiooni kulgemisel HCl-ks, muutub kloori valents +5 kuni —1, s. t. üks tema aatom (järelikult ka üks $HClO_3$ molekul) seob endaga 6 elektroni. Seepärast sisaldab $HClO_3$ normaallahus 1 liitris $^1/_6$ tema gramm-molekuli. Kõik kontsentratsiooni tähistised jäävad samadeks kui hapete ja leelistega normaallahuste puhul (VI, § 2).

*Harjutusi:* 1) Millega võrdub $KClO_4$ oksüdeeriv gramm-ekvivalent, kui ta reaktsiooni kulgemisel redutseerub KCl-ks?

2) Mitu grammi joodi sisaldab tema 1/10 *n* lahus, kui reaktsioon kulgeb $J_2$ redutseerimisel HJ-ks?

3) Millega võrdub KJ normaalne oksüdeeriv kaal, kui ta reaktsiooni kulgemisel hapendub kuni $KJO_3$-ni?

4) Mitu ml 1/100 *n* lahust võib valmistada 5 g $KBrO_3$-st, kui ta reaktsiooni kulgemisel redutseerub $Br_2$-ni?

5) On antud lahus, mis sisaldab liitris 4 g $HClO_4$. Milline on tema normaalsus kasutamisel happe lahusena ja milline kasutamisel oksüdeerijana (reaktsioon kulgeb $HClO_4$ redutseerimisel HCl-ks)?

Eespoolkäsitletud reaktsioonivõrrandite koostamise meetod on vahetult kasutatav suure enamiku tegelikult esinevate protsesside puhul. Siiski on mõningail erijuhtudel täiendavad selgitused tarvilikud. Neid juhtusid on käsitletud allpool.

A) Kui redutseerija kaotatud elektronide hulk ja oksüdeerijaga liitunud elektronide hulk omavad ühise suurima jagaja, siis jagatakse mõlemad sellega põhiliste koefitsientide leidmisel. Näiteks reaktsiooni

$$\underset{\boxed{6}}{HClO_3} + \underset{\boxed{8}}{H_2S} = HCl + H_2SO_4$$

jaoks oleksid põhilised koefitsiendid mitte 8 ja 6, vaid 4 ja 3. Vastupidi, kui reaktsioonist osavõtvate oksüdeerija või redutseerija elektronide arv on paaritu, tulemusena aga peaks saadama paarisarv aatomeid, siis kahestatakse põhilised koefitsiendid. Nii näit. reaktsiooni puhul

$$\underset{\boxed{1}}{FeSO_4} + \underset{\boxed{3}}{HNO_3} + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NO$$

oleksid põhilised koefitsiendid mitte 3 ja 1, vaid 6 ja 2.

*Harjutusi:* Lõpetada järgmised skemaatilised võrrandid:

1) $HClO_3 + H_2S = HCl + H_2SO_4$
2) $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NO$
3) $HClO_4 + SO_2 = HCl + H_2SO_4$
4) $FeCl_3 + HJ = FeCl_2 + HCl + J_2$

B) Oksüdeerijat või redutseerijat tarvitatakse peale tema põhiliste funktsioonide samuti reaktsiooniproduktide sidumiseks.

Näiteks eespoolsel viisil arutledes leiame, et (staadiumides I—IV juba läbiviidud) reaktsiooni

$$\underset{\boxed{1}}{3\overset{2}{Fe}(\overset{5}{N}O_3)_2} + \underset{\boxed{3}}{\overset{5}{H}NO_3} = \overset{3}{Fe}(\overset{5}{N}O_3)_3 + \overset{2}{N}O$$

puhul kulub redutseerija $Fe(NO_3)_2$ iga kolme molekuli peale 1 molekul oksüdeerijat — $HNO_3$. Kuid kõrvutades võrrandi parema ja vasaku poole aineid näeme, et peale selle tuleb $Fe(NO_3)_2$ ülemineku puhul $Fe(NO_3)_3$-ks redutseerija üksiku molekuli peale tarvitada veel üks $HNO_3$ molekul kolmevalentse raua täiendavaks sidumiseks. Seega vajatakse üldiselt $HNO_3$ : 1 molekul oksüdatsiooniks +3 molekuli sidumiseks, s. o. üldse 4 molekuli. Võrrand omandab kuju:

$$3Fe(NO_3)_2 + \underset{\text{oksüdeerimiseks}}{HNO_3} + \underset{\text{sidumiseks}}{3HNO_3} = Fe(NO_3)_3 + NO$$

ja (peale V ja VI staadiumi läbiviimist) lõplikult:

$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Samataolise näite, kuid juba redutseerijaga, omame reaktsiooni

$$\underset{\boxed{4}}{K_2\overset{6}{Mn}O_4} + \underset{\boxed{1}}{4\overset{-1}{H}\overset{-1}{Cl}} = \overset{2}{K}\overset{-1}{Cl} + \overset{2}{Mn}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2}$$

puhul. Siin leiame samuti, et peale 4HCl molekuli, mis reageerivad redut-

seerijaina, läheb tarvis veel 4 molekuli $2K^{\cdot}$ ja $Mn^{\cdot\cdot}$ sidumiseks. Seega saame võrrandi:

$$K_2MnO_4 + \underset{\text{redukt-sioonik}}{4HCl} + \underset{\text{sidumiseks}}{4HCl} = KCl + MnCl_2 + Cl_2$$

ja lõplikult:

$$K_2MnO_4 + 8HCl = 2KCl + MnCl_2 + 2Cl_2 + 4H_2O$$

***Harjutusi:*** Lõpetada järgmised skemaatilised võrrandid:

1) $CrO_3 + HCl = CrCl_3 + Cl_2$
2) $Cu_2O + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO$
3) $Ag + HNO_3 = AgNO_3 + NO$

C) Mõlemad elemendid, nii elektrone kaotav kui ka ühendav, asuvad ühes ja samas molekulis. Erijuhul laguneb aine üheaegselt ühe ja sama elemendi madala kui ka kõrge valentsiga ühendeiks. Põhiliste koefitsientide leidmiseks vaadeldakse neid protsesse kulgevatena paremalt vasakule.

***Harjutusi:*** Lõpetada järgmised skemaatilised võrrandid:

1) $CuJ_2 = CuJ + J_2$
2) $HNO_2 = HNO_3 + NO$
3) $HClO_3 = Cl_2O + HClO_4$
4) $Sb_2S_5 + HCl = SbCl_3 + S + H_2S$

D) Oksüdeerijaks on ülihapendiline ühend. Et kõik sellised ühendid on vesinikülihapendi derivaadid, käituvad nad viimase suhtes analoogiliselt. $H_2O_2$ ise vabastab oksüdeerival lagunemisel ühe hapnikuaatomi, järelikult on tema molekul oksüdeerijana võimeline ühendama kahte elektroni. Redutseerival lagunemisel vabastab $H_2O_2$ täpselt samuti kaks vesinikuaatomit, mis vastab võimalusele jällegi ära anda kaks elektroni.

***Harjutusi:*** Lõpetada järgmised skemaatilised võrrandid:

1) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH = K_2CrO_4 + K_2SO_4$
2) $HOCl + H_2O_2 = HCl + O_2$

Lõpuks tuleb lühidalt peatuda redoks-reaktsioonide olenevusel nende kulgemise keskkonnast. Kõige sagedamini on üks või teine oksüdeerija või redutseerija selleks ainult teatava kindla (hapu või leelisese) reaktsiooni korral. Protsess ise kulgeb enam-vähem energiliselt, olenevalt keskkonna happesuse (leelisuse) astmest. Mõningail juhtudel võib viimase muutu-

mise mõju olla sedavõrd oluline, et ta tingib koguni protsessi suuna muutuse. Nii näiteks kulgeb vastastikune toime skeemi

leeliseses keskkonnas

$$3J_2 + 3H_2O = HJO_3 + 5HJ$$

hapus keskkonnas

kohaselt leeliseses keskkonnas tegelikult täiesti paremale, hapus — vasakule.

Tegelikult kasutatakse hapu keskkonna loomiseks kõige sagedamini väävelhapet (HCl ja $HNO_3$ tarvitatakse harvemini, sest et esimene neist kergesti oksüdeerub, teine aga on ise oksüdeerija ja sellepärast võivad mõlemal juhul tekkida mitmesugused kõrvalreaktsioonid, mis komplitseerivad põhilist protsessi). Leelisese keskkonna loomiseks on harilikult tarvitusel NaOH või KOH.

3) Et eespool esitatud võrrandis on vasakpoolsed ained peaaegu dissotsieerumatud, parempoolsed seevastu tugevasti dissotsieerunud, väljenduks kogu reaktsioon ioonides märgitult järgmiselt:

$$3J_2 + 3H_2O \rightleftarrows 6H^{\cdot} + JO_3' + 5J'$$

Siit on täiesti näha, et hapu keskkond soodustab reaktsiooni tasakaalu nihkumist just vasakule ($H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsiooni suurenemise tagajärjel), leelisene aga paremale (sest et keskkonna $OH'$-ioonid seovad $H^{\cdot}$-ioone). Sel viisil määratakse keskkonna reaktsiooni mõju redoks-protsesside suunale (kui see aset leiab) üldiselt samade seaduspärasustega, mida vaatlesime eelnenud peatükis kohandatult vahetusreaktsioonidele.

4) Huvitava näite ühendi redoks-funktsiooni täielikust pöördumisest keskkonna pH võrdlemisi väikese muutuse puhul annavad alltoodud vesinikülihapendi reaktsioonid (Bancroft ja Murphy, 1935. a.):

kui pH = 1: $J_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HJO_3 + 4H_2O$
kui pH = 2: $2HJO_3 + 5H_2O_2 \rightarrow J_2 + 6H_2O + 5O_2$

Esimeses protsessis esineb $H_2O_2$ oksüdeerijana, teises — redutseerijana.

§ 5. **Mangani alarühm.** Selle alarühma elementidest omab senini praktilist tähtsust peaaegu ainult mangan ise. Mõlemad tema homoloogid — masuurium ja reenium — avastati alles võrdlemisi hiljuti. Esimest pole keemilisest küljest üldse veel tundma õpitud. Vastupidi on teise tähtsaimad omadused juba kaunis hästi teada.

Mangan kuulub looduses ohtralt levinud elementide hulka, moodustades umbes 0,03% maakera koore aatomite üldhulgast. Tähtsuseta lisandina leidub teda väga paljudes kivimites. Mõningates maakera osades (näit. Kaukasuses) leiduvad isegi väga suured tema hapnikühendite lademed mineraalidena — pürolusiidina ($MnO_2 \cdot xH_2O$),

brauniidina ($Mn_2O_3$), hausmanniidina ($2MnO \cdot MnO_2$) jmt. Maakera koore masuuriumi- ($1.10^{-8}\%$) ja reeniumi- ($9.10^{-9}\%$) sisaldus on väga väike, seejuures esinevad mõlemad elemendid ülivähe levinuina ja kübemeiks pihustatuina. Isegi nendest eriti rikkad mineraalid (Norra molübdeniidid) sisaldavad reeniumi niisugusel määral, mis ei ületa kaaluliselt $2.10^{-5}\%$.

1) Pürolusiit ehk pruunkivi oli inimkonnale tuntud juba vanal ajal. Esimesena tunnustas Scheele 1774. a. mangani iseseisvaks keemiliseks elemendiks ja samal aastal eraldas teda Hahn vabas olekus. Masuuriumi ja reeniumi avastasid Noddack ja tema kaastöölised 1924. a. mineraalide röntgenanalüüsi abil.

2) Mangan on geokeemilisest seisukohast eriti huvitav element, sest tema maagid on kuhjunud nähtavasti organismide elutegevuse tagajärjel. Täpsed analüüsid näitavad, et Mn kuulub kõikide taimede ja loomade koostisse. Tema sisaldus neis ei ületa harilikult protsendi tuhandikke, kuid kõrgeneb erijuhtudel tunduvalt. Näiteks punaste sipelgate organismis sisaldub manganit 0,05%, mõnedes bakterites vahel isegi mitu %. Hiirte toitmise katsed näitavad, et Mn on nende toidu tarvilikuks osiseks. Inimese organismis sisaldavad kõige rohkem Mn maks ja neerupealis, kusjuures tema hulk maksas kehvveresuse puhul väheneb. Mn mõju elutegevusele on nähtavasti väga mitmekesine ja puutub peamiselt kasvusse, vereloomesse ja sugunäärmete talitlusse.

Kivimeist, kus Mn on kübemeiks pihustunud, uhetakse teda veega välja ja kantakse iga aasta sadade tuhandete tonnidena lahustuvate ühendite näol jõgede kaudu ookeani. Sellele vaatamata on tema sisaldus merevees niivõrd väike, et seda ei saa täpselt määrata. Kuid ookeanide süvikute kõntsas on teda märksa rohkem. Kõik see sunnib oletama, et kahevalentse mangani lahustuvaid ühendeid kasutavad ära vees elavad organismid. Selle vaate kasuks kõneleb samuti asjaolu, et nendes on manganisisaldus alati suurem kui neid ümbritsevas keskkonnas. Peale organismide surmist langevad nende jäänused ookeani põhja; need jäänused ongi aastatuhandete vältel materjali andnud manganimaakide lademete moodustumiseks.

3) Üldine manganimaakide maailmatoodang oli 1932. a. 1,4 milj. tonni, millest 60% langes NSVL arvele. Suurim toodangukoht ehk pahtla oli ülirikkalik Tšiatur Kaukasuses. Seal leiduvad enam kui 100 $km^2$ maa-alal mitmesuguste meresettekivimite hulgas manganimaakide lademikud (peamiselt pürolusiit) kuni 1,5 m paksuses, 40—45% manganisisaldusega. Peale Kaukasuse asuvad rikkad Mn leiukohad UNSV-s (Nikopoli juures) ja Uurali mägedes. Üldiselt kuulub NSVL-le $^2/_3$ kõigist maailmas avastatud manganimaakide tagavaradest (koguselt ligikaudu 900 miljonit tonni).

Umbes 90% kaevandatud manganist tarvitatakse metallurgias mitmesuguste Mn-Fe sulandite valmistamiseks. Seepärast sulatatakse harilikult maakidest välja mitte puhas Mn, vaid tema, raua ning söe kõrgeprotsendiline suland, nn. ferromangan (60—90% Mn), mis ongi lähteaineks teiste manganisulandite valmistamisel. Ferromangani väljasulatamist rauа- ja manganimaakidest teostatakse elektrahjudes, kusjuures manganit redutseeritakse süsiniku toimel reaktsiooni

$$MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$$

järgi.

4) Mangani ja raua sulandid on haruldaselt kõvad ning vastupidavad. Tähtsaim neist on *manganraud* (83—87% Fe, 12—15% Mn, 1—2% C), tarvitatav suures koguses niisuguste masinaosade valmistamiseks, mis nõuavad vastupidavust löökidele ja kulumisele. Nii tehakse tast harilikult kivipurustusmasinate, kuulveskite ja teiste seadmete töötavaid osi. Suurim kogus manganrauda läheb raudteerööbaste valmistamiseks. Teistest manganisulanditest kasutatakse tehnikas eriti sageli kõrgahjudes vahetult saadavat nn. *peegelrauda* (15—20% Mn) ja manganpronksi (95% Cu ja 5% Mn), mis omab eriti suure mehhaanilise tugevuse. Elektrotehnikas tarvitatakse mõõteriistade, reostaatide jne. valmistamisel juhet nn. *manganiinist* (84% Cu, 12% Mn ja 4% Ni), millel on suur elektritakistus.

5) Laboratoorsel teel saadakse metallilist manganit *aluminotermilisel* teel:

$$3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3 + 391 \text{ kcal}$$

Reaktsioon algab pulbriliste lähteainete magneesiumlindiga süütamise momendist ja kulgeb väga rohke soojuse eraldumisega. Eraldunud metallilist manganit võidakse puhastada, teda elekterahjus vähendatud rõhu all destilleerides.

Metallilise reeniumi saamiseks kuumutatakse tema oksüüde või tema teisi ühendeid vesiniku voolus. Iga-aastane maailmatoodang koosneb esiotsa kõigest 100—200 kg reeniumist ja tema derivaatidest.

Mangan ja reenium on pulbrilises olekus hallid, kompaktses olekus valged metallid, väliselt sarnased rauaga (Mn) või plaatinaga (Re). Mn on üsna kõva ja väga habras. Tema erikaal on 7,3, sulamistäpp 1245°, keemistäpp 2030°. Reeniumi erikaal on 20,9 ja sulamistäpp 3170°. Seega on ta üks kõige raskemaid ja raskesti sulavamaid metalle. Reeniumi mehhaanilised omadused olenevad väga tugevasti tema eraldamise ja eeltöötlemise viisist. See metall on elektrotehnikatööstuses suure huvi osaliseks saanud, sest ta annab suurepärast materjali elektrilampide hõõgniitideks. Need elektrilambid on palju vastupidavamad ning pikema eaga kui harilikud volframlambid. Sulandatult mõnede teiste metallidega kasutatakse reeniumi termoelementide valmistamiseks.

Õhu käes seistes kattub kompaktne metalliline mangan üliõhukese oksüüdikihiga, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest isegi kuumutamisel. Peenestatud kujul aga oksüdeerub mangan üsna kergesti. Vastastikune toime halogeenidega kulgeb väga energiliselt ja viib $MnHal_2$-soolade moodustumiseni. Kuumutamisel ühineb mangan vahetult samuti teiste tüübiliste metalloididega — väävliga, lämmastikuga, fosforiga, süsinikuga, räniga ja booriga, vesinikuga aga ta ei reageeri.

Reeniumi keemiline aktiivsus on veidi madalam. Kuna ta kuumutamisel enam või vähem energiliselt reageerib hapnikuga, väävliga ja halogeenidega, ei ühine ta näiteks lämmastikuga otseselt. Metallilise reeniumi

pulber neelab vesinikku üsna tugevasti, kuid seejuures ei moodustu mingeid keemilisi ühendeid. Kergesti sulandudes koos teiste metallidega, ei avalda reenium elavhõbedaga kuumendamisel ometi mingit vastastikust toimet, isegi mitte kõrgendatud temperatuuridel.

Pingereas seisab Mn Mg-i ja Zn-i vahel. Vastavalt sellele lagundab tema pulber soojendamisel vett. Lahjendatud hapetega reageerib Mn väga energiliselt, välja tõrjudes vesinikku ja moodustades soolasid $Mn^{++}$ katioonidega. Reenium asetseb pingereas mõnevõrra paremal vasest ja lahjendatud HCl ja $H_2SO_4$ ei reageeri temaga. Seevastu lahustab teda kergesti $HNO_3$, oksüdeerides teda kuni $HReO_4$-ni.

Mangan on keemilisest seisukohast väga huvitav, sest ta moodustab mitmesuguste valentsiastmetega ühendeid, milledes võib ühe ja sama elemendi puhul jälgida laengu muutuse mõju omadustele. Tuntud on tema derivaadid, mis vastavad järgmistele oksüüdidele:

| $MnO$ | $Mn_2O_3$ | $MnO_2$ | $MnO_3$ | $Mn_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|
| mangan-oksüüd | dimangan-trioksüüd | mangan-dioksüüd | mangan-trioksüüd | dimangan-heptoksüüd |

Et elemendi positiivse valentsi suurenemine on seotud tema laengu suurenemisega ja raadiuse vähenemisega, võiksime (kooskõlas joonisega 114) oodata, et maganiühendite dissotsiatsioon (EOH tüüpi) kulgeb vastavalt mitmesugustele mangani oksüdeerumisastmetele erinevalt. Nagu nähtub alltoodud skeemist, esinebki tõeliselt selline olukord:

aluseliste omaduste tugevnemine ←

$Mn(OH)_2$ $Mn(OH)_3$ $Mn(OH)_4$ $(H_2MnO_4)$ $HMnO_4$

→ happeliste omaduste tugevnemine

Üldiselt samasugust omaduste muutumise iseloomu võib näha ka reeniumi derivaatide puhul.

Kõigi teiste maganiühendite lähteaineks on harilikult looduslik pürolusiit. Tema kuumutamisel vesiniku voolus (kuni u. 300°-ni) võib eraldada rohelist, vees lahustumatut, kuid hapetes kergesti lahustuvat mangan(II)oksüüdi ($MnO$) pulbrit. Sellele mangan(II)oksüüdile vastavad soolad moodustuvad samuti ka siis, kui lahustada hapetes pürolusiiti ennast näiteks reaktsioonide

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$
$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

järgi.

Kui toimida nende soolade vesilahustesse leelistega, langeb välja valge mangan(II)hüdroksüüd [$Mn(OH)_2$], mis aeglaselt pruunistub, oksüdeerudes õhus kuni $Mn(OH)_4$-ni:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

Tegelikult vees lahustumatu $Mn(OH)_2$ on leelis ja annab hapetega kergesti vastavaid kahevalentse mangani soolasid. Enamikul viimaseist on roosakaspunane värvus ($Mn^{++}$-iooni värvus) ja nad lahustuvad vees hästi. Kahevalentse mangani soolad on selle elemendi derivaatidest kõige püsivamad hapus keskkonnas. Laialdasemat praktilist kasutamist pole nad seini veel leidnud. Reeniumile pole kahevalentne olek sugugi iseloomustav.

6) Peale $MnO_2$ kuumutamise vesiniku voolus on MnO-d kerge saada mangan(II)oksalaadist — $MnC_2O_4$. MnO-d sulatatud KCl-st ümber kristallides võib teda eraldada ka kristallilises olekus. Sellisel juhul on MnO õhu käes täiesti püsiv peen pulber, aga oksüdeerub kergesti $MnO_2$-ks. Puhas MnO sulab 1785° temperatuuril. Tema redutseerimine vesiniku abil metalliks toimub ainult väga kõrgetel temperatuuridel.

*Katse 42.* $MnO_2$ reaktsioon $H_2SO_4$-ga. Vähesele hulgale teralisele $MnO_2$-le valatakse katseklaasi puhast kontsentreeritud $H_2SO_4$. Seejärel soojendatakse aeglaselt katseklaasi sisu kuni hapniku intensiivse eraldumise alguseni (proov hõõguva pirruga). Reaktsioon kulgeb ülaltoodud võrrandi kohaselt.

*Katse 43.* $Mn(OH)_2$ sadestamine. Mingi kahevalentse mangani soola lahusele lisatakse katseklaasi mõni tilk NaOH-lahust. Sedamaid moodustub kogukas valge sade $Mn(OH)_2$, mis õhu käes seistes aeglaselt pruunistub. Reaktsiooni võrrand?

7) Kahevalentse mangani halogeensoolad ($MnHal_2$) moodustavad veevabas olekus roosad, vees hästi lahustuvad kristallid (kaasa arvamata $MnF_2$). Tähtsaim neist on mangan(II)kloriid — $MnCl_2$, mis eraldub lahustest harilikult kristallhüdraadina $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Manganhalogeniidide kristallumisel koos mõnede teiste metallide vastavate sooladega saadakse nn. kaksiksoolad, näiteks $MnF_2 \cdot KF$, $MnCl_2 \cdot KCl$, $MnCl_2 \cdot 2KCl$.

8) Mangan(II)nitraat eraldub alla 25° t°-l kristallhüdraadina koostisega $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, üle 25° t°-l — koostisega $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Ta on vees kergesti lahustuv. $Mn(NO_3)_2$ lagunemist kuumutamisel [skeemi $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$ järgi] on sobiv kasutada $MnO_2$ saamiseks keemiliselt puhtas olekus.

9) Mangan(II)sulfaat saadakse tehniliselt $MnO_2$ töötlemisel kuuma kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga. Müügile lastakse teda harilikult kergesti lahustuvate roosade kristallhüdraatidena koostisega $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ või $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Ühest kristallhüdraadist teise ülemineku punkt asub +20° t°-l. Veevabas olekus on $MnSO_4$ peaaegu värvuseta. Nagu $MnCl_2$, leiab ka tema rakendamist peamiselt värvitööstuses, põllumajanduses (seemnete kasvu stimuleeriva vahendina) ja fotograafias.

10) Raskesti lahustuvate $Mn^{++}$-soolade hulgas on märkimisväärsed $MnCO_3$ ja MnS. $MnCO_3$ esineb looduses mineraal manganpaona. Täiesti puhtas olekus on $MnCO_3$ valge pulber ja teda kasutatakse õlivärvide valmistamisel (manganvalge). Kuumu-

tamisel üle 100° hakkab ta juba märgatavalt lagunema MnO-ks ja $CO_2$-ks. Vees on $MnCO_3$ tegelikult lahustumatu, hapetes lahustub ta aga kergesti. Mangansulandite kvalitatiivse analüüsi puhul omab tähtsuse veene Mn-sulfiid ($MnS \cdot xH_2O$), mis moodustub ihuvärvi amorfse sademena, kui lasta ammooniumsulfiidi toimida Mn-sooladesse; näiteks:

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4Cl$$

See sade siirdub pideval seismisel (õhu juurdepääsuta) või ka uhmris hõõrumisel veevabaks roheliseks MnS-ks.

*Katse 44.* $Mn^{++}$ sadestamine. Mingi $Mn^{++}$-soola lahusele lisatakse katseklaasi veidi ammooniumsulfiidi. Kohe moodustub MnS ihuvärvi sade. Õhus seistes pruunistub ta aeglaselt oksüdatsiooni tagajärjel skeemi

$$MnS + O_2 + 2H_2O = Mn(OH)_4 + S$$

kohaselt.

Musta dimanganturioksüüdi ($Mn_2O_3$) võidakse saada pürolusiidi kuumutamisel õhus üle 500°. Temale vastav mustjaspruun hüdraat $Mn(OH)_3$ on vees peaaegu lahustumatu ja on väga nõrk leelis. Tema soolad on erakordselt ebapüsivad ja tegelikult ei tule nendega kokku puutuda. See kehtib ka ainult väheste kolmevalentse reeniumi senini tuntud derivaatide kohta.

11) Mangan(III)fluoriidi võidakse saada veevabas olekus fluori toimel $MnJ_2$-sse skeemi

$$2MnJ_2 + 3F_2 = 2MnF_3 + 2J_2$$

järgi. Kuumutamisel laguneb ta kergesti fluoriks ja $MnF_2$-ks. Punakaspruunis $MnF_3$ vesilahuses leiab aset tasakaal skeemi

$$2MnF_3 + 3H_2O \rightleftarrows Mn_2O_3 + 6HF$$

järgi. Kui lahusele lisada HF liiga, nihkub tasakaal vasakule ja mangantrifluoriidi võidakse eraldada rubiinpunase kristallhüdraadina, koostisega $MnF_3 \cdot 2H_2O$. Kaaliumi, naatriumi ja mõningate teiste metallide fluoriidide manulusel eralduvad tumepunased kaksiksoolad, näiteks $MnF_3 \cdot 2KF$. $MnF_3$-le analoogiline mangankloriid võidaksegi eraldada samalaadiliste kaksikühendite kujul (näiteks $MnCl_3 \cdot KCl$).

12) Kui $Mn_2O_3$ lahustada külmas kanges $H_2SO_4$-s, langeb välja punane sade koostisega $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$. Tema koostisse kuuluv $Mn_2(SO_4)_3$ saab eksisteerida ainult $H_2SO_4$ suure liia manulusel ja laguneb, kui lahust veega lahjendatakse, järgmise skeemi kohaselt:

$$Mn_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Mn(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

Kui samaaegselt on lahuses mingite muude metallide sulfaate, siis moodustuvad $Mn_2(SO_4)_3$ ja soolade kaksikühendid, millede näitena võiks siin mainida granaatpunaseid kristalle koostisega $Cs_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Peale kõnealuste mangani-soolade on tuntud veel kolmevalentse mangani derivaadid fosforhappega ja mõnede orgaaniliste hapetega.

13) Kolmevalentse reeniumi derivaatidest on senini tuntud ainult $ReCl_3$, $ReBr_3$, $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ ja mõned kaksiksoolad (näiteks $ReCl_3 \cdot 2KCl$). Reenium(III)kloriidi võidakse saada $ReCl_5$ kuumutamisel lämmastiku voolus ja sellele järgneval destilleerimisel

vaakuumis. Ta koosneb läikivaist mustjaspunaseist kristallidest, mis lahustuvad vees, moodustades tumepunase lahuse. Viimane ei anna sadet $AgNO_3$-ga, mis näitab $ReCl_3$ elektrolüütilise dissotsiatsiooni täielikku puudumist.

Oksüdeerijate suhtes on $ReCl_3$ tugevasti hapus keskkonnas väga püsiv. Leeliseses keskkonnas seevastu oksüdeerub ta eriti kiiresti $HReO_4$-ks juba õhuhapniku toimel. Kuumutamisel vesiniku voolus 300° t°-l redutseerub $ReCl_3$ metalliks, kusjuures reeniumi madalamaid kloriide ei moodustu. Omadustelt väga $ReCl_3$ sarnane on rohekasmust $ReBr_3$, mis moodustub elementide otsesel ühinemisel 500° t°-l.

$ReCl_3$ külma haput lahust leelisega neutraliseerides (täiesti eraldatult hapnikust ja teistest oksüdeerijatest), õnnestub eraldada kolmevalentse reeniumi hüdroksüüdi — $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ musta sadet. See sade on kuumas kontsentreeritud HCl-s lahustuv, õhu käes aga oksüdeerub ta kergesti $HReO_4$-ks. Veevabas olekus ei ole $Re_2O_3$ veel saadud.

Kuna $MnO_2$ on harilikes tingimustes p ü s i v a i m mangani hapnikühend, saadakse $ReO_2$ ainult tema kõrgemast oksüüdist lähtudes (kuumutades $Re_2O_7$ metallilise Re-ga kinnisulatatud torus kuni 600°-ni) ja ta läheb õhu käes kuumutamisel või oksüdeerijate toimel kergesti jälle lähteaineks tagasi. Mõlemad d i o k s ü ü d i d on mustad, vees lahustumatud ained. Tegelikult samuti lahustumatud on neile vastavad tumepruunid hüdroksüüdid $E(OH)_4$, mida keemiliselt iseloomustavad amfoteersed omadused. Mõlema hüdroksüüdi nii leelisene kui ka happeline funktsioon väljenduvad siiski ülinõrgalt. Neist saadud soolad on tavaliselt vähepüsivad. Praktilist tähtsust nad ei oma.

14) Seevastu leiab m a n g a n d i o k s ü ü d ise üsna mitmekesist tehnilist rakendust. Kõrgel temperatuuril loovutab ta osa hapnikku ja siirdub $Mn_2O_3$-ks. Sellel põhinebki $MnO_2$ kasutamine klaasitööstuses mitmesuguste klaasile tumedat värvust andvate väävelühendite ning rauaderivaatide oksüdeerimiseks. Linaõliga segatuna kiirendab $MnO_2$ katalüütiliselt tema oksüdeerumist õhus, mis tingibki õli kuivamise. Seepärast kuulub $MnO_2$ sageli värnitsa koostisse, mida kasutatakse õlivärvide valmistamiseks. $MnO_2$ katalüütilisel toimel põhineb tema rakendamine ka gaasitorbikuis kaitseks CO vastu. Tugeva oksüdeerijana hapus keskkonnas kasutatakse $MnO_2$ sageli mitmesuguste keemiliste tööde puhul. Samal omadusel põhineb tema tarvitamine ka elektrotehnikatööstuses mõnda tüüpi elektrielementide valmistamisel (Leclanché ja kuivelemendid), kusjuures $MnO_2$ ülesandeks on hapendada elementide töötamisel tekkivat vesinikku. Tunduv hulk $MnO_2$ leiab rakendamist samuti tuletikutööstuses. Arsiteaduses kasutatakse $MnO_2$ vahel ka sissevõetava ravimina skleroosi ravimisel.

15) Soolasid, mis vastavad m a n g a n d i o k s ü ü d i h ü d r a a d i h a p p e l i s t e l e f u n k t s i o o n i d e l e, nimetatakse m a n g a n i t t i d e k s. Neid kas või veidigi puhtamal kujul eraldada on väga raske, sest nii kuival teel sünteesimisel (kuumutades metalli hapnikühendeid koos $MnO_2$-ga) kui ka lahustest sadestamisel tekivad mitmesuguse koostisega saaduste segud. $H_4MnO_4$-st (ja mangan(II)oksüüdist kui alusest) tuleneb ka looduses eriti sageli esinev tumepunane mineraal hausmanniit: $2Mn(OH)_2 + H_4MnO_4 = Mn_3O_4 + 4H_2O$. Seega osutub hausmanniit keemilisest seisukohast manganmanganitiks. Tema sulamistäpp on u. 1560°.

16) Sooladest, mis vastaksid $Mn(OH)_4$ *aluselistele* funktsioonidele vabas olekus, on tuntud vaid must $Mn(SO_4)_2$. Tema tumepruun lahus kanges väävelhappes laguneb vee lisandamisel, andes sademe $Mn(OH)_4$. Mangantetrakloriid ($MnCl_4$) moodustub väga ebapüsiva vaheproduktina $MnO_2$ ja soolhappe vastastikusel toimel. Viimane reaktsioon (mida rakendatakse laboratooriumides kloori saamiseks) kulgeb seega kahes staadiumis:

1) $MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$ (neutralisatsioonireaktsioon)
2) $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$ (redoks-reaktsioon)

17) Kuigi $Re(OH)_4$-le on happeline funktsioon veel vähem omane kui $Mn(OH)_4$-le, on $ReO_2$ sulatamisel leelistega siiski võimalik saada vees lahustumatuid K ja Na *reniteid* üldise valemiga $M_2ReO_3$. Lihtsatest sooladest, mis vastaksid $Re(OH)_4$ leeliselisele funktsioonile, on tuntud ainult tumeroheline $ReF_4$ (sulamistäpp 125°) ja must $ReS_2$. Neljavalentse reeniumi fluoriidi on võimalik kuumutamise varal saada $ReF_6$ redutseerimisel vesinikuga, ent $ReS_2$ saadakse, kuumutades metallilise reeniumi- ja väävlipulbri segu (kusjuures reaktsioon toimub rohke soojuse eraldumisega). Kuna $ReS_2$ on vees lahustumatu, laguneb seal $ReF_4$, andes sademe $Re(OH)_4$.

18) Neljavalentsetest Mn- ja Re-sooladest märksa püsivamad on nende kooskristallumise saadused mõnede teiste metallide vastavate sooladega. Selliste kaksiksooladena on saadud peale $MnCl_4$ ja $ReF_4$ samuti veel $MnF_4$, $ReCl_4$, $ReBr_4$ ja $ReJ_4$. Nende üldiseks tüübiks manganile ja reeniumile on $EHal_4 \cdot 2MHal$, kus E = Mn või Re, M = mingi ühevalentne metall ja Hal = halogeen.

19) Kõnealuse alarühma *viievalentsete* elementide derivaadid on tuntud ainult Re puhul. Pruunikasmust $ReCl_5$ on põhiliseks produktiks reeniumi ja kloori vahetul reaktsioonil käsikäes kuumutamisega ja teda võib kergesti puhastada vaakuumdestillatsioonil. Vees laguneb ta nelja- ja seitsmevalentse reeniumi derivaatideks, moodustub aga viimaste segust kontsentreeritud HCl manulusel. Samuti on tuntud kaksikühendid koostisega $ReOCl_3 \cdot 2MCl$ (M = K või $NH_4$), mida saadakse $ReCl_5$ veega osalisel lagunemisel tekkinud produktist — oksükloriidist $ReOCl_3$. Kui $ReCl_5$ ja KCl segu kuumutada, lõhmub osaliselt kloor ja moodustub kollakasroheline kaksiksool $ReCl_4 \cdot 2KCl$.

Viievalentse reeniumi oksüüd ($Re_2O_5$) on tundmatu. Kuid kuumutades 600° t°-l NaOH, $ReO_2$ ja $NaReO_4$ segu, saadakse temale vastav *naatriumhüporenaat*, tõenäose koostisega $Na_4Re_2O_7$. See helekollane sool laguneb kergesti nelja- ja seitsmevalentse reeniumi derivaatideks. Nagu käsitletust nähtub, on viievalentne olek, mis ei ole manganile sugugi omane, võrdlemisi vähe karakteerne ka reeniumile.

Kui $MnO_2$ sulatada leelistega oksüdeerijate manulusel, moodustub *manganhappe* ($H_2MnO_4$) vastav sool, milles Mn on *kuuevalentne*. Reaktsioon kulgeb võrrandi kohaselt, näiteks:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

$H_2MnO_4$ soolad (*manganaadid*) on tavaliselt tumerohelise värvusega. K- ja Na-manganaadid lahustuvad vees kergesti, Ba-manganaat aga raskesti.

Manganaatide lahuste hapustamisel vabanev $H_2MnO_4$ on väga ebapüsiv ja laguneb kohe skeemi

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

järgi. See lagunemine kahes teineteisele vastupidises suunas (kõrgema ja madalama valentsiga ühenditeks) on täiesti analoogiline kloori hapnikuliste hapete vastavatele reaktsioonidele. Seepärast ei ole võimalik $H_2MnO_4$ saada vabas olekus.

Kõik kuuevalentse mangani ühendid on tugevad oksüdeerijad ja redutseeruvad kergesti $MnO_2$-ks (leeliseses keskkonnas) või vastavateks $Mn^{++}$-sooladeks (hapus keskkonnas). Redutseerija puudumisel lagunevad manganaadid lahjades lahustes spontaanselt $MnO_2$-ks ja permanganhappe ($HMnO_4$) vastavaks soolaks, näiteks skeemi

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

järgi.

Kui samaaegselt on seal esinemas mingi väga tugev oksüdeerija (näiteks vaba kloor), siis läheb kõik Mn üle seitsmevalentseks:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Manganaatidele analoogilised reeniumhappe- ($H_2ReO_4$) soolad on veel ebapüsivamad ja seepärast ei tule tegelikult nendega kokku puutuda.

***Katse 45.*** Kaaliummanganaadi saamine. Katseklaasi asetatakse veidi $KClO_3$ ning kuiva KOH ja kuumutatakse kuni sulamiseni. Seejärel visatakse katseklaasi väike tükike $MnO_2$ ja jatkatakse kuumutamist veel mõni aeg. Kui katseklaas on jahutatud, lüüakse ta puruks ja lahustatakse sisu väheses vees. Moodustub tumeroheline $K_2MnO_4$-lahus.

***Katse 46.*** $H_2MnO_4$ lagunemine. Osa eelmises katses saadud tumerohelisest $K_2MnO_4$-lahusest lahjendatakse veega ja lisatakse talle siis veidi $CH_3COOH$. Sedamaid moodustub $MnO_2$ pruun sade ja lahus muutub kirsipunaseks ($MnO_4'$-ioonide värvus).

***Katse 47.*** $K_2MnO_4$ oksüdeerimine. Osale katses 45 saadud lahusele lisatakse veidi kloorvett. Lahuse värvus muutub seepeale kirsipunaseks, $MnO_2$ sadet aga ei teki.

**20)** Kuuevalentse Mn ja Re oksüüdidest on tuntud ainult reeniumtrioksüüd ($ReO_3$), mis moodustub $Re_2O_7$ ja metallilise reeniumi segu kuumutamisel. See on punane metallilise läikega kristalne pulber, vees, samuti ka $H_2SO_4$-s, HCl-s ja leeliste vesilahuseis lahustumatu. Ühtlasi oksüdeerib $HNO_3$ $ReO_3$ kergesti $HReO_4$-ks.

Renaatide moodustumisel, sulatades Re või $ReO_3$ koos leelistega oksüdeerijate manulusel, toimub oksüdatsioon vaid vahepealseis staadiumides, aga püsivaks lõpp-produktiks on punane sulatis, mis sisaldab nn. mesoperreeniumhappe ($H_3ReO_5$) vastavat soola. K ja Na renaadid lagunevad vee toimel kohe $Re(OH)_4$-ks ja $HReO_4$ vastavaks soolaks. Veidi aeglasemalt kulgeb sama protsess raskesti lahus-

tuva $BaReO_4$-ga. Renaadid oksüdeeruvad õhuhapniku toimel $HReO_4$-sooladeks täielikult juba lahuseis. Seoses sellega on renaatidele omased mitte niivõrd oksüdeerivad (nagu manganaatidel) kui redutseerivad omadused.

21) $ReO_3$ ja renaatide kõrval on kuuevalentsel reeniumil veel rida teisi tuntud derivaate. Valkjaskollane $ReF_6$ (sulamistäpp +19°, keemistäpp 48°) moodustub elementide otsesel vastastikusel toimel, kusjuures reaktsioon kulgeb rohke soojuse eraldumisega (275 kcal/g-mol). Ta on väga reaktsioonivõimeline aine; eriti suur on tema sööbiv toime klaasisse.

Veega reageerib $ReF_6$ võrrandi

$$3ReF_6 + 12H_2O = 2HReO_4 + Re(OH)_4 + 18HF$$

järgi. Vesinikuga redutseerub ta kuumutamisel kuni $ReF_4$-ks ja seejärel metalliks.

$ReF_6$ toimel kvartsisse moodustuvad värvuseta oksüfluoriidid $ReOF_4$ (sulamistäpp 40°, keemistäpp 63°) ja $ReO_2F_2$ (sulamistäpp 156°). On tuntud samuti viimaseile analoogilised oksühalogeniidid teiste halogeenidega: pruunikaspunane $ReOCl_4$ (sulamistäpp 29°, keemistäpp 223°) ja sinine $ReO_2Br_2$ (laguneb 70° t°-l).

Seitsmevalentsetele elementidele vastavad oksüüdid $E_2O_7$ erinevad üksteisest väga tugevasti oma püsivuse poolest. Kollane perreeniumhappe-anhüdriid ($Re_2O_7$) on reeniumi iseloomustavaim oksüüd ja teda võidakse kergesti saada metallilise reeniumi pulbri kuumutamisel hapniku atmosfääris. Tema moodustumine kulgeb väga rohke soojuse eraldumisega (295 kcal). 297° t°-l sulab $Re_2O_7$ ja 363° t°-l keeb lagunemata. Lagunemist võib märgata vaid 600° t°-l.

Permanganhappe-anhüdriid ($Mn_2O_7$) eraldub rohekasmusta õlise vedelikuna, erikaaluga 2,4, juba külma 90-protsendilise $H_2SO_4$ toimel peenestatud $KMnO_4$-sse. Kuumutamisel üle 50° laguneb ta juba plahvatavalt $MnO_2$-ks ja hapnikuks (tunduva osoonisisaldusega). Vastupidiselt $Re_2O_7$-le on $Mn_2O_7$-l eriti tugevad oksüdeerivad omadused. Nii süttivad eeter, alkohol ja paljud teised orgaanilised ained temaga kokku puutudes põlema.

***Katse 48.*** $Mn_2O_7$ moodustumine ja lagunemine. Väikesse kuiva tiiglisse puistatakse veidi peeneks hõõrutud $KMnO_4$ ja tilgutatakse sellele siis pipetist mõni tilk kontsentreeritud $H_2SO_4$: toimub äge reaktsioon ja eralduvad pruunid $MnO_2$ helbed.

***Katse 49.*** Eetri süttimine. Pika klaastoru ots kastetakse kontsentreeritud $H_2SO_4$-sse, seejärel puudutatakse temaga pulbriks hõõrutud $KMnO_4$ ja pistetakse ta siis (vähesel hulgal) plekile valatud etüülalkoholi ning eetri segusse. See süttib kohe põlema.

***Katse 50.*** Põlemine vedeliku all. Klaassilindrisse valatakse ettevaatlikult kiht kontsentreeritud $H_2SO_4$ ja selle peale kiht alkoholi. Kui nüüd silindrisse visata näputäis peenestatud $KMnO_4$, siis hakkab mõne minuti järel mõlema vedeliku kokkupuute piiril toimuma alkoholi põlemine üksikute plahvatustena.

Anhüdriidide $Mn_2O_7$ ning $Re_2O_7$ ja vee toimel moodustuvad vastavad perhapped — värvuseta $HReO_4$-lahus ja violettpunane $HMnO_4$-lahus. Esimest neist kahest võib aurutada kuivaks, kusjuures saadakse 160° t-°l jääk $Re_2O_7$. Teine kannatab kontsentreerimist ainult kuni 20% $HMnO_4$-sisaldusest. Sellest kõrgemal kontsentratsioonil algab lagunemine $MnO_2$ moodustumisega ja hapniku eraldumisega. $HMnO_4$ on *väga tugev hape* ja on dissotsieerunud peaaegu sama astmeni kui HCl, $HNO_3$ jne. $HReO_4$ on dissotsieerunud veidi nõrgemalt. Koos veeauruga on ta märgatavalt lenduv.

Permanganhappesoolad — *permanganaadid* — omavad tavaliselt $MnO_4'$-iooni violettpunase värvuse, reeniumhappesoolad — *perrenaadid* — on, nagu $ReO_4'$-ioon ise, värvusetud. Mõlemaile neile happeile (samuti kui nendega struktuurilt sarnasele $HClO_4$-le) on väga iseloomustav $Rb^+$ ja $Cs^+$ katioonidega raskesti lahustuvate soolade moodustumine. Võrdlemisi raskesti lahustuvad ka nende kaaliumsoolad, kuna Na ja kahevalentsete metallide soolad on vees kergesti lahustuvad.

Kuumutamise suhtes on perrenaadid väga püsivad. Näiteks destilleerub $KReO_4$ 1370° t°-l ilma lagunemata. Seevastu laguneb $KMnO_4$ (nagu teisedki permanganaadid) juba võrdlemisi nõrgal kuumutamisel võrrandi

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

järgi. Seda reaktsiooni on sobiv kasutada laboratoorsel teel hapniku saamiseks.

***Katse 51.*** $KMnO_4$ *termiline lagunemine.* Koguke $KMnO_4$ kristalle soojendatakse katseklaasis kuni hapniku eraldumise lõppemiseni (katse hõõguva pirruga). Pärast katseklaasi jahutamist lisatakse sinna veidi vett: saadakse $K_2MnO_4$ roheline lahus ja $MnO_2$ sade.

Oksüdeerivad omadused, mis väga teravalt avalduvad $HMnO_4$-l ja tema sooladel, ei ole $HReO_4$-le ja perrenaatidele iseloomustavad ja üleminek madalama valentsiga reeniumi derivaatidele toimub vaid väga tugevate redutseerijate mõjustusel.

Üksikutest $HMnO_4$-sooladest tuleb eriti sageli tegemist teha $KMnO_4$-ga (nn. *permanganaadiga*), mis koosneb vees vähe lahustuvaist (6 : 100 harilikes tingimustes) tumevioletseist kristallidest. Teda saadakse tehnikas harilikult kange $K_2MnO_4$-lahuse elektrolüüsimisel: anoodil moodustub seejuures $KMnO_4$ ($MnO_4'' - \ominus = MnO_4'$), katoodile eraldub vesinik. $KMnO_4$ leiab rakendamist arstiteaduses. Eriti põletuste puhul soovitatakse põletatud koht kohe niisutada kange $KMnO_4$-lahusega; selle mõjul kuivab nahk ja ei teki ville. $KMnO_4$-ga tuleb sageli kokku puutuda

keemilistel töödel, sest ta väga tugev oksüdeerija nii leeliseses kuid eriti just hapus keskkonnas.

22) $KMnO_4$ redutseerimine toimub lahuses mitmesuguselt, olenevalt keskkonna reaktsioonist, nagu see nähtub ka allpool esitatud näites kaaliumsulfiti oksüdatsiooni puhul:

hapus keskkonnas: $5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

neutraalses keskkonnas: $3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$

leeliseses keskkonnas: $K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$

Viimase võrrandi kohaselt toimub reaktsioon ainult leelise suure kontsentratsiooni puhul (ja redutseerija piisamatuse korral). Et oksüdatsiooniprotsessid kõige sagedamini teostatakse lahjendatud lahuseis, on $KMnO_4$ redutseerimise produktiks nii leeliseses kui ka neutraalses keskkonnas harilikult $MnO_2$. $KMnO_4$ redutseerumise iseloomu nii hapus (kuni $Mn^{\cdot\cdot}$) kui ka leeliseses (tegelikult kuni $MnO_2$) keskkonnas tuleb meeles pidada, sest praktiliselt tuleb tema abil keemias teostada mitmesuguste ainete oksüdeerimist.

*Katse 52.* $KMnO_4$ redutseerimise iseloomu olenevus keskkonnast. Kolme katseklaasi valatakse veidi $KMnO_4$-lahust ja lisatakse seejärel esimesse lahjendatud $H_2SO_4$, teise — vett ja kolmandasse — kanget KOH-lahust. Pärast seda hakatakse igasse katseklaasi loksutades juurde lisama väikeste hulkade kaupa $K_2SO_3$- (või $Na_2SO_3$-) lahust. Esimeses katseklaasis valastub vedelik, teises langeb kohe välja $MnO_2$ pruun sade, kolmandas aga tekib alguses roheline $K_2MnO_4$-lahus ja mõne aja pärast langeb $MnO_2$ sade samuti välja.

*Katse 53.* Keskkonna happesuse mõju oksüdatsiooni kiirusele. Happesuse (samuti ka leelisuse) suurus keskkonnas mõjub mitte ainult reaktsiooni kulgemise iseloomule, vaid ka oksüdeerimise kiirusele, nagu see nähtub järgnevast katsest.

Kahte katseklaasi valatakse kuni $^1/_3$ lahjendatud KBr-lahust ja lisatakse esimesele (kuni $^2/_3$ katseklaasi) lahjat $H_2SO_4$, teisele niisama palju lahjat $CH_3COOH$. Kummassegi katseklaasi tilgutatakse siis 10—20 tilka $KMnO_4$-lahust: esimeses neist kaob punane $MnO_4'$ värvus kohe, teises alles mõne minuti pärast. Reaktsioon kulgeb ($CH_3COOH$ manulusel) võrrandi

$2KMnO_4 + 10KBr + 16CH_3COOH = 12CH_3COOK + 2Mn(CH_3COO)_2 + 5Br_2 + 8H_2O$

järgi.

$H_2SO_4$ puhul moodustuvad vastavad $H_2SO_4$-soolad.

23) Peale eespool vaadeldud keemilise iseloomustuse on Mn suhtes veel eriti iseloomustav neutraalses keskkonnas kergesti toimuv reaktsioon, milles tekib kõrgemast ja madalamast oksüdatsiooniastmest keskmine aste:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

See reaktsioon on põhimõtteliselt vastupidine $K_2MnO_4$ lagunemisele $MnO_2$-ks ja $KMnO_4$-ks.

*Katse 54.* Keskmise oksüdatsiooniastme moodustumine kõrgemast ja madalamast. $MnSO_4$-lahusele lisandatakse katseklaasi tilkhaaval $KMnO_4$-lahust. Kohe moodustub $MnO_2$ pruun sade. Kontrollides lahust lakmuspaberiga võib veenduda selles, et keskkond on peale katset hapuks muutunud.

24) Hapus keskkonnas intensiivse värvusega $KMnO_4$ redutseerimisel värvusetuks $Mn^{++}$-soolaks üleminekul põhinebki üks volumeetria tähtsamaid meetodeid, nn. *permanganomeetria*. Teades $KMnO_4$ lähtelahuse kontsentratsiooni ja lisades seda lahust tilgakaupa analüüsitavale redutseerijale kuni vedeliku püsiva $MnO_4'$ värvuseni, saab kindlaks määrata üldist $KMnO_4$-lahuse hulka, mis kulus kaalutud hulga redutseerijaga toimunud reaktsioonile; reaktsioonivõrrandi alusel võib siis arvutada olemasoleva redutseerija hulga.

Selle meetodiga on hõlpus määrata näiteks $Fe^{++}$-soolasid, sest nad oksüdeeruvad $KMnO_4$ toimel hapus keskkonnas täielikult $Fe^{+++}$-sooladeks võrrandi

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

kohaselt.

***Katse 55.*** $Fe^{++}$-*soolade tiitrimine permanganaadiga*. Klaasi valatakse $FeSO_4$ väävelhapustatud lahjat lahust ja lisatakse sellele siis büretist (joon. 115) väikeste hulkadena $KMnO_4$-lahust seni, kuni vedelik liigsetest juurdelisatud tilkadest valkjasroosaks värvub. Teades tiitrimiseks kulunud $KMnO_4$ ruumala ja tema kontsentratsiooni, võib arvutada klaasis oleva $Fe^{++}$ hulga.

25) Peale normaalsete perrenaatide on tuntud nn. *mesoperrenaadid*, mis on perreeniumhappe — $H_3ReO_5$ ($HReO_4 \cdot H_2O$) — veerikkama vormi derivaadid; see hape on analoogiline vastavale perjoodhappele (§ 3, 15). Peale punaste Na ja K mesoperrenaatide on eraldatud samuti vastav sidrunkollane baariumisool — $Ba_3(ReO_5)_2$. Seda võidakse saada mitte ainult kuival teel, vaid ka lahuse $Ba(ReO_4)_2$ ning $Ba(OH)_2$ liia väljaaurutamise teel ($CO_2$ manuluseta). Kõik mesoperrenaadid lagunevad kergesti vee toimel, moodustades normaalseid perrenaate.

26) Seitsmevalentse Mn derivaadid on, peale eespool vaadeldud hapnikühendite, tundmatud. Kuid reeniumi kohta on nad tuntud. Nii on võimalik, toimides $H_2S$-ga perrenaadi leelisesse lahusesse ja seda seejärel hapustades, saada musta sademena reeniumi kõrgeim sulfiid — $Re_2S_7$. See aine lõhmab vaakuumis kuumutamisel osa oma väävlist ja läheb üle $ReS_2$-ks, mis oksüdeerijate toimel kergesti siirdub $Re_2O_7$-ks. $Re_2O_7$ ja $ReCl_5$ vastastikusel toimel võidakse saada värvusetu $ReO_3Cl$, mis sulab $+5^0$ $t^0$-l ja keeb $131^0$ $t^0$-l. Tuntud on samuti värvusetu, analoogilise koostisega oksübromiid ($ReO_3Br$), mis sulab $+40^0$ $t^0$-l ja keeb $163^0$ $t^0$-l. Mõlemad oksühalogeniidid lagunevad kergesti vee toimel võrrandi

$$ReO_3Hal + H_2O = HReO_4 + HHal$$

kohaselt.

Kui nüüd pärast halogeenide ja mangani alarühma elementide keemia käsitlemist nende ühendeid kõrvutada, siis torkab teravalt silma suur erinevus madalate valentside ja suur sarnasus kõrgete valentside omadustes. Nagu elektronide analoogia seisukohalt võiski oodata, on mangani alarühma elemendid kloori vahetuiks analoogideks oma *kõrgeima* valentsi puhul. Tõepoolest on $Re_2O_7$ ja $Mn_2O_7$ analoogilised $Cl_2O_7$-le, permanganhape ja perreeniumhape aga kloorhappele. Seevastu on seitsmevalentse broomi derivaadid üldse tundmatud.

# IX. Perioodilise süsteemi kuues rühm.

| VI | | | |
|---|---|---|---|
| | | *8* | |
| | | **O** | |
| | | | 6 |
| | | 16,0000 | 2 |
| | | *16* | |
| | | **S** | 6 |
| | | | 8 |
| | | 32,06 | 2 |
| | *24* | | |
| 2 | | | |
| 12 | **Cr** | | |
| 8 | | | |
| 2 | 52,01 | *34* | 6 |
| | | **Se** | 18 |
| | | | 8 |
| | | 78,96 | 2 |
| | *42* | | |
| 2 | | | |
| 12 | **Mo** | | |
| 18 | | | |
| 8 | | | |
| 2 | 95,95 | *52* | 6 |
| | | | 18 |
| | | **Te** | 18 |
| | | | 8 |
| | | 127,61 | 2 |
| | *74* | | |
| 2 | | | |
| 12 | **W** | | |
| 32 | | | |
| 18 | | | |
| 8 | | | |
| 2 | 183,92 | *84* | 6 |
| | | | 18 |
| | | **Po** | 32 |
| | | | 18 |
| | | | 8 |
| | | 210 | 2 |
| | *92* | | |
| 2 | | | |
| 12 | | | |
| 18 | **U** | | |
| 32 | | | |
| 18 | | | |
| 8 | | | |
| 2 | 238,07 | | |

Nagu nähtub tabelis esitatud andmeist, iseloomustab VI rühma elementide aatomeid kaks välise kihi erisugust struktuuri, milles on kas kuus või kaks elektroni. Esimese neist omavad varem vaadeldud hapniku kõrval veel väävel ja seleeni alarühma elemendid (Se, Te, Po), teise — kroom ja temale vahetult järgnevad Mo, W ja U.

Väävli, seleeni ja selle analoogide aatomite välise kihi struktuur tingib nende elementide peamiselt metalloidse iseloomu ja maksimaalse valentsi elektronide külgeliitmises — nad on maksimaalselt kahevalentsed. Siinjuures peaksid vaadeldavad elemendid olema vähem aktiivsed metalloidid kui nendega ühes horisontaalses reas seisvad halogeenid (sest viimaseil puudub püsivaks konfiguratsiooniks vaid üks elektron). Seevastu võiks oodata väävli, seleeni ja selle analoogide maksimaalset positiivset kuuevalentsust, kusjuures elektronid peaksid neist eralduma kergemini kui samas horisontaalses reas seisvaist halogeenidest.

Ainult kahe elektroni olemasolu aatomi välises kihis tingib kroomi alarühma elementide metallilise iseloomu. Koos sellega peab nende maksimaalne positiivne valents võrduma kuuega.

§ 1. **Väävel.** Väävel oli tuntud juba vanal ajal ja etendas suurt osa alkeemikute teoreetilistes vaadetes, sest teda peeti looduse ühe põhilise aluse — põlevuse — täiuslikemaks väljendajaks. Maakera koores sisaldumise rohkuse (0,03%) poolest on ta väga levinud element.

Looduses esineb väävel vabal kujul ja mitmesuguste mineraalide koostises. Selliseid mineraale võib jagada kahte suurde rühma: sulfiidide

ja sulfaatide derivaatideks. Esimeste hulka kuuluvad looduslikud ühendid vasega ($Cu_2S$), pliiga (PbS), tsingiga (ZnS) jt. Seda tüüpi mineraalide seast on väävli tehnoloogias eriti suure tähtsusega nn. püriit ($FeS_2$), mida tarvitatakse suurtes hulkades väävelhappetehastes. Teist tüüpi ühendite hulka kuuluvad niisugused, mõnikord väga suurtes kogustes esinevad mineraalid, nagu anhüdriit ($CaSO_4$), kips ($CaSO_4 . 2H_2O$), raskepagu ($BaSO_4$) jt. Peale selle esineb väävliühendeid harilikult veel vulkaanigaasides ja mõningate mineraalveeallikate vetes. Väävel kuulub ka valkainete koostisse ja seepärast sisaldavad teda alati loomade ja taimede organismid.

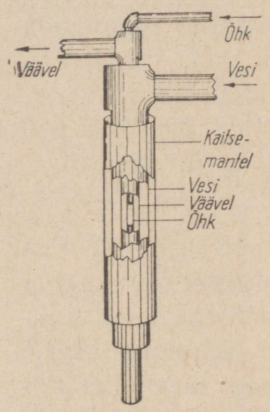
Kogu maakeral tarvitatakse praegusel ajal väävlit u. 2 milj. tonni aastas, kusjuures tunduv hulk sellest kogusest kasutatakse põllumajanduses kahjurite tõrjeks (hallitusseened, viinamarjatäi jne.). Väävli tööstuslikeks tarvitajaiks on väävelhappetööstused (mõnedes maades), värvi-, kummi-, paberi-, tuletiku-, püssirohu- (musta püssirohu) jne. tööstused. Peale selle kasutatakse väävlit laialdaselt pürotehnikas ja osaliselt ka arstiteaduses (sügelissalvides jne.).

Vaba väävlit saadakse kas leiukohtadest ehedana või ühendeist. Peaaegu kogu maailmatoodang saadakse praegusel ajal esimesel teel, kusjuures tehnoloogiline protsess piirdub vaid väävli eraldamisega tema lisandeist (liivast, savist jne.). Viimast teostatakse kõige lihtsamini väävlit üle viies kas vedelasse või aurufaasi. Et selleks otstarbeks tarvilikku kuumust saada, lasti varemal ajal maagi enese koostisse kuuluvast väävlist üks osa (35—40%) ära põleda: sealjuures sulas ülejäänud väävel ja voolas alla asetatud puust rennidesse. Tunduvalt ökonoomsem on kõrvalise kuumusallika kasutamine, eriti mingi eelkuumendatud, keemiliselt väävlisse mittetoimiva gaasi näol. Teine väga ökonoomne viis looduslike maakide töötlemiseks seisab väävli väljalahustamises ühe või teise solvendi abil.

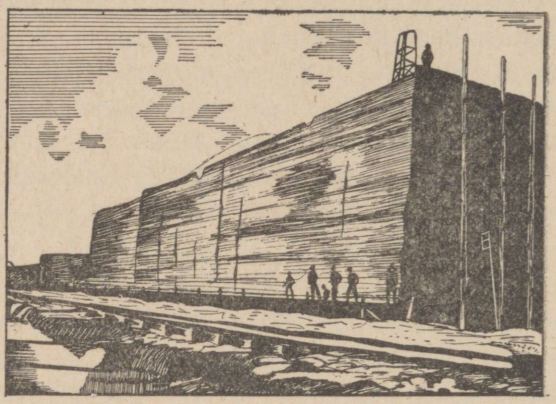
Maailma suurimaks väävlitootjaks on Ameerika Ühendriigid. Ka Itaalias ja Jaapanis asuvad rikkalikud väävlilademed. Nõukogude Liidu piirides on nad tuntud Turkmenistanis (Gaurdakis) ja Volga keskjooksul (Kuibõševi linna ligidal). Viimane rajoon kujuneb lähemail aastail nähtavasti Liidu põhimiseks väävlibaasiks.

1) Kuni 1900-ndate aastate alguseni oli väävlitööstuse maailmamonopolistiks Itaalia, kus väävlimaakide lademed (8—10%-liise sisaldusega) moodustavad maapinna läheduses 1—30 meetri paksused kihid. Kuigi rikkaimad väävli leiukohad olid eelmise sajandi esimesel poolel olemas veel Ameerika Ühendriikides, takistasid siiski ladestumise isesugused tingimused nende tootmist harilike viisidega (lahtiselt ja šahtide kaudu): mõnekümne kuni isegi sadade meetrite paksused väävlimaagi-kihid lasusid

200—300 meetri sügavusel paksude liivakihtide all. Nii liiv kui ka suurtes hulkades eralduv $H_2S$ ei võimaldanud šahtide loomist ning neis töötamist. Olukord muutus alles käesoleva sajandi alguses, kui Frasch leiutas väga teravamõttelise meetodi väävli väljasulatamiseks maa all ja vedela väävli maapinnale toimetamiseks vedelal kujul. Fraschi meetod põhineb väävli kergesti sulavusel (sulamistäpp u. 120°) ja tema võrdlemisi väikesel erikaalul (u. 2). Tehnoloogiline protsess on järgmine: Väävlikihisse suunatakse eriline torude süsteem, nagu see on skemaatiliselt näidatud joonisel 142. Mööda välist toru, mis asetseb muudest torudest ülalpool, juhitakse surve all kuumutatud vett kuni 160—170° t°-l. Sattudes maagile sulatab kuum vesi väävli ja see koguneb torude alla tekkiva lehtri alumisse kihti, millesse ulatub keskmine toru. Kõige sisemist toru mööda allapumbatav kuum õhk vahustab vedela väävli ja ajab ta maapinnale, kus ta voolab laudadega ümbritsetud salve ja tardudes moodustab




Joon. 142. Fraschi seadme skeem.



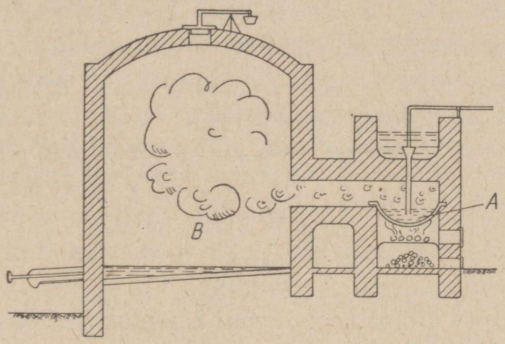
Joon. 143. Fraschi meetodi järgi saadud väävlimassiiv.

suuri massiive (joon. 143). Üksikud Fraschi seadmed asetatakse üksteisest 20—40 meetri kaugusele. Igaüks neist annab iga päev 400—500 tonni peaaegu täiesti puhast (99,6%) väävlit. Fraschi meetodi rakendamisega kaotas Itaalia oma positsiooni maailmamonopolistina ja juhtiv osa läks üle USA-le.

Looduslikest leiukohtadest saadav väävel sisaldab peaaegu alati terve rea lisandeid. Selle puhastamine toimub harilikult erilistes destillatsiooniahjudes (joon. 144). Ruumis *A* kuumutatud väävliaurud, sattudes ruumi *B*, jahtuvad kiiresti ja kogunevad seintele peente kübemekestena — nn. v ä ä v e l õ i e n a. Hoides kambri *B* temperatuuri üle 120°, võib väävelõit sulatada ja vedelalt vormidesse valada. Selline nn. k a n g v ä ä v e l kõrvutuvääävelõiega harilikult müügile lähebki. Mõlemad need saadused (eriti väävelõis) sisaldavad vähese lisandina väävli osalise oksüdatsiooni produkte. Keemiliselt puhta väävli saamiseks kristallitakse teda ümber väävelsüsinikust ($CS_2$).

Vaba väävel on harilikes tingimustes kõva, kollase värvusega kristalne aine, ligikaudu kaks korda raskem kui vesi. Ta on väga halb elektri- ja soojusejuht ning vees tegelikult lahustumatu. Väävli sulamistäpp asub 119° t°-l, keemistäpp 444,5° t°-l. Tema parimaks lahustiks on väävelsüsinik, mille 100 osa lahustavad 0° t°-l 24, 22° t°-l 46, 55° t°-l 181 kaaluosa väävlit.

2) Kui väävlit kuumutada sulamiseni, siis muutub ta kollaseks, kergesti liikuvaks vedelikuks. Üle 160° kuumutatult hakkab see vedelik aeglaselt pruunistuma ja muutub 200° t°-l tumepruuniks sitkeks massiks. Üle 250° kuumutatult hakkab selle massi sitkus aegamööda vähenema ja u. 400° t°-l muutub väävel uuesti sulaks ja kergesti liikuvaks, jäädes värvuselt tumepruuniks.




Joon. 144. Väävli destillatsiooni ahi.

Säärased omaduste üleminekud kuumutamisel on tingitud väävli molekuli aatomsuse muutusest. Tema molekulkaalu määramised lahustes annavad püsivalt valemi $S_8$. Seesuguste osakeste kõrval sisaldab üle 160° kuumutatud sula väävel nähtavasti molekuli $S_6$, väävliaurudes aga on tasakaal molekulide $S_8$, $S_6$, $S_4$ ja $S_2$ vahel, ent liigub käsikäes temperatuuri tõstmisega paremale. Selle väliseks tunnuseks on väävliaurude värvuse muutus; nii on nad keemistäpi lähedal oranžkollase värvusega, edasisel kuumutamisel muutuvad nad alguses ikka punasemaks, lähevad seejärel valkjamaks ja omavad 650° t°-l õlgkollase värvuse. Molekuli $S_2$ lagunemine aatomeiks algab alles u. 2000° t°-l.

3) Vedela väävli, samuti ka tema aurude kiirel jahutamisel ei toimu täielikku tasakaalu ja segus leidub erisuguste aatomsustega molekule. Et nende omadused on erisugused, siis erinevad sellised segud (eriti väävelõis) mõnevõrra harilikust väävlist, mis koosneb molekulidest $S_8$. Näiteks on väävelõis ainult osaliselt $CS_2$-s lahustuv, mis on nähtavasti tingitud osalt madalama-aatomiliste molekulide sisaldusest. Veel suurem on viimaste sisaldus nn. plastilises väävlis, mida saadakse väävli tugevasti kuumutatud sulandi valamisel külma vette. Seoses sellega on ka plastiline väävel ainult osaliselt $CS_2$-s lahustuv. Aja jooksul kristallub ta pikaldaselt (harilikes tingimustes väga aeglaselt), üle minnes lahustuvasse olekusse molekulidega $S_8$.

4) Peale erisuguse aatomsuse võivad molekulid omada ka erineva sisemise struktuuri. Teisest küljest võivad teatavais tingimustes ka ühesugused molekulid moodustada erilise ehitusega kristallilisi agregaate. Seoses sellega iseloomustavad väävlit erakordselt mitmekesised allotroopsed modifikatsioonid, mida ei ole kaugeltki veel täielikult tundma õpitud. Paremini teistest on läbi uuritud hariliku väävli kristallvormid, mis koosnevad molekulidest $S_8$.

Alla 95,6° avaldab püsivust harilik väävel, erikaaluga 2,06, mis kristallub rombilises süsteemis ja omab (kiirel kuumutamisel) sulamistäpi 112,8°. Seevastu on üle 95,6° püsivad peaaegu värvusetud monokliinsed oktaeedrid erikaaluga 1,96 ja sulamistäpiga 119,0°.

*Katse 1.* Muutused väävli sulamisel. Katseklaas täidetakse pooleni kangväävlitükikestega, teda kuumutatakse aeglaselt leegi kohal ja vaadeldakse kõiki ülalloetletud (peenkiri 2) vedeliku oleku muutusi. Esimesele sulatamisstaadiumile vastavat kollast värvust ei õnnestu aga mitte iga kord otsesel kuumutamisel põleti kohal märgata, tingituna klaasi kohalikest ülekuumendusist.

*Katse 2.* Plastilise väävli saamine. Lühikeses laias katseklaasis sulatatakse väävlit ja keemiseni kuumutatult valatakse teda joana külma veega klaasi. Kui on veendutud moodustunud veniva massi plastilisuses, siis tuleb teda säilitada, et jälgida tema aeglast üleminekut amorfsest kujust kristallilisse.

Väävel on keemilisest küljest väga aktiivne element. Juba külmalt ühineb ta vahetult halogeenidega (peale joodi), kuumutatult aga reageerib ta enam-vähem energiliselt hapnikuga, vesinikuga ja peaaegu kõikide metallidega. Viimast tüüpi reaktsiooni tulemusena moodustuvad vastavad väävliühendid, näiteks:

$$Fe + S = FeS + 23 \text{ kcal}$$

*Katse 3.* Väävli ja raua ühinemine. Segatakse hoolega väävelõit väga peene rauapuruga (ligikaudses kaaluvahekorras 4 : 7) ja täidetakse kuiv katseklaas seguga poolest saadik. Kui nüüd segu ühest kohast kuumutada kuni reaktsiooni alguseni, kulgeb reaktsioon iseenesest edasi.

*Katse 4.* Vase põlemine väävli aurudes. Laias katseklaasis aetakse veidi väävlit keema ja tangide abil pistetakse väävli aurudesse õhuke vasklehekese ribake. Toimub vase energiline põlemine reaktsiooni

$$2Cu + S = Cu_2S + 19 \text{ kcal}$$

järgi.

Väävli ühinemine vesinikuga harilikes tingimustes tegelikult ei toimu. Üksnes kuumutamisel leiab aset pöördreaktsioon

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S + 5 \text{ kcal}$$

mille tasakaal on 300° t°-l tegelikult täielikult paremale pöördunud, edaspidisel temperatuuri tõstmisel nihkub ta aga enam $H_2S$ elementideks lagunemise suunas.

Tegelikult saadakse $H_2S$ mitte otsese sünteesi teel, vaid lahjade hapete toimel metallide sulfiididesse; näiteks

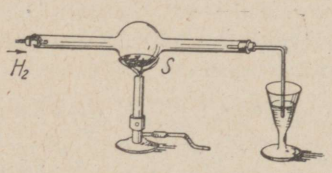
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

Laboratoorsel teel saadakse väävelvesinikku suuremal hulgal väävli kuumutamisel mõningate vesinikurikaste orgaaniliste ühenditega, nagu parafiin, naftaliin, kampol jne.

$H_2S$ on värvusetu gaas, mis veeldub —61° t°-l ja tahkub —86° t°-l. Tema molekulide polaarsus on tunduvalt väiksem kui veel (dipooli pikkus on vastavalt 0,19 ja 0,39 Å). Juba üksainus osa $H_2S$ 100 000 osa õhu kohta on kergesti tuntav temale omase mädamunalõhna poolest. $H_2S$ on väga mürgine ja juba 1 osa $H_2S$ 200 osa õhu kohta kutsub esile tugeva mürgistuse, mille tunnuseks on kõigepealt haistmise kaotus. Edasi järgnevad peavalu, peapööritus ja iiveldus. Vastumürgiks on eeskätt värske õhk. Kasulik on ka väikeste kloorihulkade sissehingamine.

5) Lisanditest (eriti $CO_2$-st) vabas olekus on $H_2S$ võimalik saada, juhtides $H_2$ ning väävliaurude segu üle 600°-ni kuumutatud pimsskivitükkide. Sel viisil saadud $H_2S$ ei reageeri hapniku puudumisel elavhõbedaga ja (niiskuse puudumisel) ei absorbeeri teda tahked leelised. Vedel $H_2S$ on veel võrratult halvem elektrijuht kui vesi ja sarnaneb lahustina enam orgaaniliste vedelikkudega kui veega. Tegelikult ei lahusta ta sugugi jääd. Tahke $H_2S$ esineb kolmes erinevas modifikatsioonis, millede üleminekutäpid asuvad —147° ja —170° t°-l.

***Katse 5.*** $H_2S$ moodustumine elementidest. Raskesti sulava klaastoru kuulitaolisse ossa (joon. 145) paigutatakse veidi väävlit. K'aasi valatakse pliiatsetaadilahust. Kui läbi seadeldise on Kipp'i aparaadist saadavat vesinikku juhitud, kuumutatakse kuulikest väävliga. Viimane ühineb vesinikuga ja moodustuv $H_2S$ sadestab klaasi PbS musta sademe:



Joon. 145. Väävelvesiniku moodustumine elementidest.

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS \downarrow + 2CH_3COOH$$

PbS moodustumisega tõestataksegi harilikult $H_2S$ olemasolu. Pliiatsetaadilahus (ehk temaga immutatud filterpaber) on järelikult reaktiiviks $H_2S$ suhtes.

***Katse 6.*** $H_2S$ saamine. Tilklehtriga ja ärajuhtetoruga kolbi (või katseklaasi) asetatakse FeS ja lisatakse tema märgamiseks veidi vett. Tilklehtrisse valatakse lahjendatud HCl. Kraani avamisel eraldub $H_2S$ joana. Sellega tuleb täita kuiv klaassilinder (sulgedes selle sobivaks lihvitud klaasplaadiga või hea korgiga) ja seejärel küllastada kolvis 50—100 ml vett. Kõik katsed $H_2S$-ga tuleb ilmtingimata teostada tõmbekapis.

6) Tihti ei peeta küllalt silmas $H_2S$ mürgisust ja töötatakse temaga ilma piisavate ettevaatusabinõudeta. Aga ometi läheneb $H_2S$ oma mürgisuse toimelt sinihappele. Kui $H_2S$ suuremas kontsentratsioonis sisse hingatakse, siis võib sedamaid järgneda minestus, millega võib kaasuda surm hingamise paralüüsi tagajärjel, kui kannatanut mürgisest atmosfäärist õigeaegselt ei eemaldata. Vähemate $H_2S$ kontsentratsioonide puhul esinevad äkilised minestused alles mõne aja järel pärast mürgistust. $H_2S$-ga raskesti mürgistunuile antakse hapnikku sisse hingata. Hingamisorganite nõrga ja ebakorrapärase tegevuse puhul tuleb teha kunstlikku hingamist. Vähemad kroonilised väävelvesinikmürgistused põhjustavad üldist enesetunde halvenemist, kõhnenemist, peavalude esinemist jne.

Üks ruumala-ühik vett lahustab harilikes tingimustes u. 3 ruumala-ühikut, üks ruumala-ühik alkoholi — u. 100 ruumala-ühikut $H_2S$. Kuumutamisel väheneb lahustuvus tugevasti ja keetmisega võib tema vesilahust (nn. väävelvesiniku vett) lahustunud gaasist täielikult vabastada.

Õhus süüdatuna põleb $H_2S$ energiliselt emma-kumma võrrandi kohaselt:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 \text{ (hapniku liia puhul)}$$

$$\text{või } 2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S \text{ (hapniku vajaku puhul)}$$

Veel kergemini hapendub $H_2S$ lahuses: juba lihtsalt õhus seistes häguneb aeglaselt $H_2S$-vesi väljalangeva väävli tagajärjel teise ülaltoodud reaktsiooni kohaselt. Vaba broom ja jood redutseeruvad kergesti väävelvesiniku toimel vastavalt HBr-ks ja HJ-ks. Samas suunas mõjub väävelvesinik ka paljudesse teistesse ainetesse. $H_2S$ on seega tugev redutseerija.

***Katse 7.*** $H_2S$ põlemine. Väävelvesinikku sisaldav klaassilinder avatakse ja $H_2S$ süüdatakse põlema. Põlemine toimub silindri avause juures sinise leegiga esimese ülaltoodud võrrandi kohaselt, varsti aga tungib leek edasi silindri sisemusse ja põlemine hakkab jatkuma juba teise võrrandi kohaselt, moodustades seintele kollase väävlikirme.

***Katse 8.*** $H_2S$ oksüdatsioon. Vähesele $H_2S$-veele lisatakse katseklaasi vähehaaval joodilahust (või broomivett) kaaliumjodiidis. Toimub joodilahuse valastumine ja vaba väävli väljalangemine valge häo (soga) kujul. Seda reaktsiooni kasutatakse mõnikord HJ- resp. HBr-happe saamiseks laboratoorsel teel. Reaktsiooni võrrand?

Vesilahuses näitab end $H_2S$ väga nõrga happena ($K = 3.10^{-7}$, $K_2 = 2.10^{-15}$), veel nõrgemana kui süsihape. Väävelvesinikhappe neutraalseid soolasid ($S''$ aniooniga) nimetatakse sulfiidideks, hapusid soolasid ($HS'$ aniooniga) — vesiniksulfiidideks. Sellele vaatamata, et ioonid $S''$ ja $HS'$ on värvusetud, on paljud $H_2S$-happe soolad iseloomustava värvusega. Rõhuv enamik sulfiide (välja arvatud $K^+$, $Na^+$, $NH_4^+$ ja mõningad teised katioonid) lahustub vees väga raskesti. Seevastu lahustub suur osa vesiniksulfiide hästi.

7) $H_2S$-happe soolasid saadakse harilikult ühe järgmise meetodi järgi:

a) metalli ja väävli otsesel ühinemisel;

b) redutseerides vastavaid väävelhappesoolasid, kuumutades neid söega, näiteks reaktsiooni

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

järgi;

c) metalloksüüdide hüdraatide vastastikusel toimel $H_2S$-ga, näiteks reaktsiooni

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$
$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

järgi;

d) $H_2S$ ja vastava metalli soolalahuse vahetusreaktsiooni teel.

$H_2S$ asemel võib võtta ka $(NH_4)_2S$.

*Katse 9.* Sulfiidide sadestumine. Kuude katseklaasi valatakse katioonide $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$ ja $Pb^{\cdot\cdot}$ lahused. Igasse neist lisatakse seejärel veidi värvuseta $(NH_4)_2S$-lahust ja jälgitakse moodustunud sademete värvust. Reaktsiooni võrrand?

8) Üksikute metallide sulfiidide erineval lahustuvusel vees põhineb kvalitatiivse analüüsi süstemaatiline käik katioonide puhul. Osa viimaseid ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ jt.) moodustab vees lahustuvaid sulfiide, teine osa ($Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ jt.) on vees lahustumatu, lahustub aga kergesti lahjendatud HCl-s, kuna kolmas osa ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ jt.) ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes. Seepärast võidakse, mõjudes katioonide segu lahusele $H_2S$-ga esialgu hapus keskkonnas, seejärel neutraalses või nõrgalt leeliseses, eraldada vaadeldavad katioonide rühmad üksteisest ja jatkata analüüsi juba iga rühma piirides eraldi.

*Katse 10.* Katioonide eraldamine $H_2S$ abil. Katseklaasi valatakse vähehaaval lahjendatud lahuseid, mis sisaldavad katioone $Ba^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ ja $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$. Kui segu on HCl-ga hapustatud, lastakse temast mõne minuti kestel läbi voolata $H_2S$ (või lisatakse liigosa $H_2S$-vett). Oranžpunane $Sb_2S_3$ langeb välja, raud ja baarium jäävad aga lahusesse. $Sb_2S_3$ sade filtritakse ja lisandatakse filtraadile veidi $NH_4OH$. Niipea kui lahus on neutraliseerunud, langeb sademena kohe välja must FeS sade. Peale viimase eraldamist filtrimise teel jääb lahusesse kõigist esialgu võetud katioonidest ainult $Ba^{\cdot\cdot}$, mida võib kindlaks teha, lisades lahusele veidi lahjendatud $H_2SO_4$: $BaSO_4$ langeb välja valge kristalse sademena, mis on HCl-s lahustumatu. Sel viisil on kõik kolm katiooni üksteisest eraldatud. Reaktsioonide võrrandid?

Kui kangele sulfiidilahusele lisada peenestatud väävlit, siis lahustub viimane, moodustades vastava polüsulfiidi, näiteks:

$$(NH_4)_2S + (x-1)S = (NH_4)_2S_x$$

Harilikult moodustub polüsulfiidide segu mitmesuguse väävlisisaldusega. Vastavalt $x$-i suurenemisele muutub saadava ühendi värvus kollasest oranži kaudu punaseks. Intensiivselt punase värvusega on ka väävlisisalduselt rikkaim seda tüüpi ühend — $(NH_4)_2S_9$. Mõned polüsulfiidid kristalluvad hästi (sageli kristallisatsiooniveega). Tahkes olekus on nad väga hügroskoopsed ja oksüdeeruvad niiskes õhus kergesti. Polüsulfiidide moodus-

tumine leiab aset ka vesiniksulfiidide lahuste aeglasel oksüdeerumisel, näiteks skeemi

$$4HS' + O_2 = 2H_2O + 2S_2''$$

järgi.

Polüsulfiidide segu (nn. v ä ä v e l r u s k u) kasutatakse nahatööstuses nahkadelt karvade eemaldamiseks. Selleks otstarbeks valmistatakse väävelrusku, sulatades soodat koos väävliga. Saadav rohekasruske mass lahustub vees tugeva leelisese reaktsiooniga ja laguneb aeglaselt lahuse seismisel, eraldades $H_2S$.

9) Kui polüsulfiidi kanget lahust väikeste hulkade kaupa valada HCl-lahuse liiasse (aga mitte vastupidi!), koguneb nõu põhjale kollane raske õli, mis kujutab endast vesiniku ja väävli mitmesuguste ühendite (v e s i n i k p o l ü s u l f i i d i d e) segu, üldise valemiga $H_2S_x$. Need ühendid on enam-vähem püsivad vaid tugevasti hapus keskkonnas, ent teissuguseil tingimustel lagunevad nad kohe, eraldades väävlit. Sellega ongi seletatav, miks peab valama nimelt polüsulfiidilahust happesse, aga mitte vastupidi. Kõik vesinikpolüsulfiidid on tugevad happed, seda tugevamad, mida enam on neis väävlit. Individuaalses olekus on eraldatud $H_2S_2$ ja $H_2S_3$. Mõlemad neist on helekollased terava lõhnaga vedelikud järgmiste konstantidega (võrdluseks on toodud ka $H_2S$ konstandid):

| | $H_2S$ | $H_2S_2$ | $H_2S_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| Sulamistäpp | —86° | —90° | —52° | |
| Keemistäpp | —61° | +71° | +69° | (20 mm) |
| Erikaal vedelas olekus | 0,96 | 1,34 | 1,50 | |

$(NH_4)_2S_5$ reageerimisel veevaba sipelghappega on võimalik vabas olekus saada ka $H_2S_5$ (kollane õli, mis tahkub —50° t°-l).

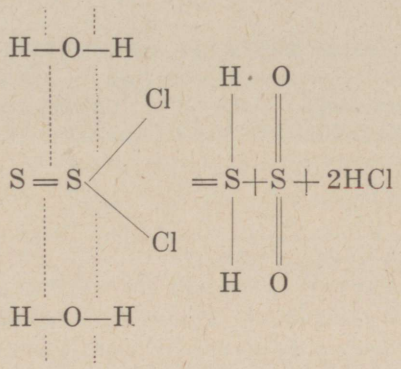
Puhta veega ja alkoholiga lagunevad vesinikpolüsulfiidid kohe. Seevastu lahustuvad nad $CS_2$-s, eetris, bensoolis jt. lagunemata. Looduses esinevaist väävliühendeist on tuntuim rauddisulfiid — püriit ($FeS_2$).

***Katse 11.*** P o l ü s u l f i i d i l a h u s e v a l m i s t a m i n e. Kontsentreeritud $K_2S$-lahusele lisatakse veidi alkoholi ja väävelõit, keedetakse mõni minut ja filtritakse siis kuumalt. Moodustunud tume punakaspruun kaaliumpolüsulfiidilahus eraldab HCl juurdelisamisel piimja peeneteralise väävlisademe. Katse tuleb teostada heas tõmbekapis.

***Katse 12.*** V ä ä v e l r u s u s a a m i n e. Peenestatud väävelõit ja veevaba soodat (või $K_2CO_3$) segatakse võrdkaaluliselt, sulatatakse saadud segu portselantiiglis ja valatakse sulatis plekitükile. Saadakse rohekaspruun väävelrusumass.

Väävli h a l o g e e n ü h e n d e i s t on senini praktilist kasutamist leidnud (peamiselt kummitööstuses) ainult d i v ä ä v e l d i k l o r i i d — $S_2Cl_2$, mis moodustub kuiva kloori juhtimisel üle sula väävli. Täiesti puhtas olekus on $S_2Cl_2$ värvusetu, terava, ebameeldiva lõhnaga vedelik (keeb 138° t°-l, sulab —76° t°-l, erikaal 1,7). Säilitamise korral laguneb ta aeg-

laselt ja värvub alguses kollaseks, hiljem punakaspruuniks. $S_2Cl_2$ ja vee vahel toimub reaktsioon nähtavasti järgmise struktuurse skeemi kohaselt:



kusjuures esialgselt moodustunud saadused reageerivad pärast üksteisega edasi.

Mõned väävli teiste halogeenühendite omadused on kõrvutatud järgnevas tabelis:

| Koostis | $SF_6$ | $S_2F_{10}$ | $SF_4$ | $SF_2$ | $S_2F_2$ | $SCl_4$ | $SCl_2$ | $S_2Br_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Agregaatolek | gaas | vedelik | gaas | gaas | gaas | mitte-püsiv | vedelik | vedelik |
| Värvus | värvu-setu | värvu-setu | värvu-setu | värvu-setu | värvu-setu | kahvatu-kollane | punane | punane |
| Keemistäpp | — 64° | + 29° | — 40° | ~— 35° | — 38° | — | 59° | 56° (0,2 mm |
| Sulamistäpp | — 51° (rõhk) | — 92° | — 124° | | — 120° | ~ — 30° (laguneb) | — 66° | — 46° |

Enamik neid ühendeid moodustub elementide vahetul reageerimisel üksteisega ja nad lagunevad kergesti vee toimel.

**10)** V ä ä v e l h e k s a f l u o r i i d moodustub elementidest suure soojushulga eraldumisega (262 kcal/g-mol). See värvusetu ja lõhnatu aine omab tahkes olekus eriti suure aururõhu. Seepärast aurub ta kuumutamisel ja tema sulamistäppi saab määrata vaid suurendatud rõhu all. Teistest väävelhalogeniididest erineb $SF_6$ teravalt oma erilise k e e m i l i s e i n e r t s u s e poolest. Et $SF_6$ vees vähe lahustub (veidi enam alkoholis), ei reageeri ta mitte ainult sellega, vaid samuti ka NaOH- ja HCl-lahusega. Metalliline naatrium lagundab teda ainult väga kõrgetel temperatuuri-

del, vesiniku ja hapnikuga aga ei reageeri $SF_6$ üldse. Kuumutamisel $H_2S$-ga toimub aga reaktsioon skeemi

$$SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$$

järgi.

Teistest väävelfluoriididest moodustub $S_2F_{10}$ elementide vastastikusel toimel $SF_6$ lisandina. Oma keemiliste omaduste poolest on ta üldiselt sarnane $SF_6$-ga, kuid erineb veidi vähema inertsusega. Väävel**tetrafluoriidi** saadakse kõige kergemini S ja $CoF_3$ reageerimisel 120° t°-l reaktsiooni

$$4CoF_3 + S = 4CoF_2 + SF_4$$

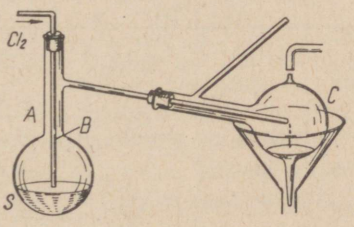
järgi. Erinevalt $SF_6$-st laguneb $SF_4$ juba vee toimel. **Diväävel**difluoriid moodustub AgF ja väävli kuumutamisel vaakuumis. Veega laguneb ta kergesti. $SF_2$ olemasolu pole veel täiesti kindlaks tehtud.

11) **Väävel**dikloriid moodustub sel teel, et kloor juhitakse $S_2Cl_2$-sse pöördreaktsioonina $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2SCl_2$. Puhtal kujul on ta granaatpunane vedelik, erikaaluga 1,6, kergesti lagunev diväävel**dikloriidiks** ja klooriks. Väävel**tetra**kloriidi saadakse vedela kloori toimel $S_2Cl_2$-sse. See ühend on püsiv vaid madalatel temperatuuridel, ent normaaltingimustes laguneb ta täielikult $SCl_2$-ks ja $Cl_2$-ks. Märksa püsivamad on mõned saadused, milledes $SCl_4$ on ühinenud teiste elementide halogeniididega, näiteks $SnCl_4 \cdot SCl_4$, $SbCl_5 \cdot SCl_4$, $AlCl_3 \cdot SCl_4$ jt. Vee toimel laguneb $SCl_4$ kohe $SO_2$-ks ja HCl-ks.

**Diväävel**dibromiid moodustub otseteed elementidest. Vee toimel laguneb ta peaasjalikult võrrandi

$$2S_2Br_2 + 2H_2O \rightleftharpoons SO_2 + 3S + 4HBr$$

kohaselt.




Joon. 146. Diväävel**dikloriidi** saamine.

***Katse 13.*** **Diväävel**dikloriidi saamine. Kolvis *A* (joon. 146) kuumutatakse väävlit veidi üle tema sulamistemperatuuri ja lastakse siis toru *B* kaudu sinna aeglaselt voolata kuiva gaasilist kloori. Veega jahutatud kolbi *C* hakkab varsti kogunema $S_2Cl_2$, mis on osalise lagunemise tagajärjel harilikult pruuni värvusega.

***Katse 14.*** $S_2Cl_2$ ja vee vastasti**kune** toime. Kolvis olevasse külma vette tilgutatakse veidi $S_2Cl_2$ ja loksutatakse intensiivselt. Toimub $S_2Cl_2$ lagunemine käsikäes vedeliku kuumenemisega ja väävli väljalangemisega (teiskordse reaktsiooni tagajärjel):

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

12) Väävli **hapnik**ühendeist madalaim oksüüd — **väävel**oksüüd (SO) — saadakse, kui hapniku voolu juhitakse üle kuuma väävli vähendatud rõhul ja sellele järgneva reaktsiooniproduktide kiire jahutamise teel. 5 mm rõhu all õnnestub sedaviisi SO saagist viia kuni 40%-ni teoreetilisest (Schenk ja Platzt, 1933. a.).

SO on värvusetu gaas, mis vedela õhuga jahutatult läheb üle oranžpunaseks tahkeks aineks; soojendamisel laguneb see aine $SO_2$-ks ja S-ks. Analoogiline gaasilise SO lagunemine toimub aeglaselt juba harilikel temperatuuridel, aga kuumuta-

misel kuni 100°-ni, valguse toimel või rõhu suurendamisel rohkem kui 40 mm-ni Hg kiireneb see väga tugevasti. SO laguneb kergesti vee toimel ja reageerib väga energiliselt enamiku metallidega, kuid harilikel temperatuuridel ei oksüdeeru ta molekulaarse hapniku toimel.

13) SO ja KOH vastastikune toime kulgeb nähtavasti skeemi

$$SO + 2KOH = K_2SO_2 + H_2O$$

kohaselt, moodustades s u l f o k s ü ü l h a p p e ($H_2SO_2$) kaaliumsoola, milles väävel on, nagu lähteoksüüdiski, kahevalentne. Vabas olekus pole sulfoksüülhapet senini veel eraldatud. Kuid on tuntud tema koobaldisool $CoSO_2 \cdot 3H_2O$ ja mõned orgaanilised derivaadid. Üks neist — nn. rongaliit — leiab väga tugeva redutseerijana kasutamist riidevärvimisel.

Kui väävlit õhus kuumutada, siis põleb ta sinise leegiga, moodustades d i o k s ü ü d i reaktsiooni

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

järgi. Vääveldioksüüd on värvusetu, terava lõhnaga gaas, mis, kui teda väga vähe sisse hingata, jätab suhu ebameeldiva maigu. Jahutatult kuni —10°-ni veeldub ta ja alla —72° tahkub valgeks kristalseks massiks. Tema lahustuvus vees on väga suur ja moodustab harilikes tingimustes kaaluliselt u. 10%, mis vastab 40 ruumalale 1 ruumala vee kohta.

Suurte $SO_2$-hulkade kõrval, mida tarvitatakse tehnikas väävelhappe tootmisel, leiab see gaas vahetut rakendamist paberi- ja tekstiiltööstuses, ruumide desinfitseerimisel jne. Neiks otstarbeiks saadakse teda kõige sagedamini väävli põletamise teel.

***Katse 15.*** V ä ä v l i p õ l e m i n e. Raudlusikasse asetatakse tükike väävlit ja süüdatakse põlema. S põleb õhus väikese sinise leegiga, levitades teravat $SO_2$ lõhna. See kui ka teised katsed $SO_2$-ga tuleb sooritada t õ m b e k a p i s.

***Katse 16.*** $SO_2$ - g a a s i s a a m i n e. Laboratoorseis tingimustes kõige hõlpsam viis $SO_2$ saamiseks on kange $H_2SO_4$ toime mõnesse väävlishappe-($H_2SO_3$) soolasse, näit. $NaHSO_3$-sse. Vastastikusel lagunemisel tekkiv vaba väävlishape on ebapüsiv ja laguneb katsetingimustes tegelikult terveni $SO_2$-ks ja $H_2O$-ks. Sel viisil oleks reaktsiooni üldine võrrand:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

Tilklehtriga ja ärajuhtiva klaastoruga varustatud kolbi asetatakse õhuke kiht pulbrilist $NaHSO_3$. Tilklehtrisse valatakse kontsentreeritud $H_2SO_4$. Hapet tilkhaaval välja lastes saadakse ühtlane $SO_2$ vool. Peale õhu väljatõrjumist aparaadist tuleb $SO_2$-ga täita kaks kuiva silindrit (seejärel neid sulgedes klaasplaatidega või heade korkidega) ja siis temaga küllastada 50—100 ml vett.

***Katse 17.*** $SO_2$ v e e l d a m i n e. $SO_2$ saadakse eelneva katse kohaselt. Kolvist tuleva klaastoru ots pistetakse (mitte põhjani) võimalikult pikka peende õhukeseseinalisse katseklaasi. Viimane asetatakse lume ja soola segusse (2 : 1), kaetakse

pealt vatitükiga ja lastakse temasse siis nõrgavõitu $SO_2$ vool. 10—15 min. jooksul koguneb katseklaasi veidi vedelat $SO_2$.

Kui katseklaas külmetussegust välja võtta ja vähemasse klaasi vette asetada, siis kattuvad katseklaasi välised seinad jääkihiga, mille tekitab sinna aurava $SO_2$ jahutav toime. Sel printsiibil veeldunud gaaside aurumisest saadava jahutamise kasutamise põhimõttel baseerubki külmutusmasinate tegevus.

***Katse 18.*** P i r r u k u s t u m i n e $SO_2$-s. $SO_2$ ei põle ise õhus ega toeta ka harilike kütuste (süsiniku ja tema vesinikühendite) põlemist. Sellel põhineb ka väävli kasutamine mõnikord korstnates põlema hakanud tahma kustutamiseks: ahju visatakse veidi väävlit ja korsten täitub $SO_2$-ga, mis katkestabki seal alanud põlemise.

$SO_2$-ga täidetud klaassilindrisse visatakse põlev pird. See kustub kohe.

***Katse 19.*** $SO_2$ l a h u s t u v u s v e e s. $SO_2$-ga täidetud silindril (või katseklaasil) asetatakse ülemine osa (avaga alla) suurde vett sisaldavasse nõusse ja avatakse seejärel. Vesi hakkab aegamööda tõusma ja täidab lõpuks peaaegu kogu silindri. Lahustumine toimub siiski aeglasemalt kui kloorvesiniku puhul.

$SO_2$ on keemiliselt eriti aktiivne aine. Tema tüübilised reaktsioonid võib jagada kolme rühma: nad a) kulgevad i l m a väävli valentsi muutumiseta, b) on seotud valentsi a l a n e m i s e g a ja c) kulgevad tema t õ u s u g a.

Esimest tüüpi protsesside hulka kuulub kõigepealt $SO_2$ reaktsioon veega, mis viib v ä ä v l i s h a p p e ($H_2SO_3$) moodustumisele. See kui keskmise tugevusega hape ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$) laguneb kergesti tagasi $SO_2$-ks ja $H_2O$-ks. Seepärast leiavad $SO_2$ vesilahuses üheaegselt aset järgmised tasakaalud:

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{--}$$

Pidev, keemiliselt veega sidumata $SO_2$ osa (ja väga suuregi osa) olemasolu tingibki $H_2SO_3$-lahuste terava lõhna. Veevabas olekus pole väävlishapet võimalik eraldada.

***Katse 20.*** $SO_2$-l a h u s e h a p p e s u s v e e s. Kontrollides katses nr. 16 saadud $SO_2$ vesilahuse reaktsiooni lakmuspaberi abil, eraldatakse üks osa lahusest katseklaasi, millesse visatakse seejärel tükk metallilist magneesiumi. Kohe algab Mg ja $H_2SO_3$ vastastikune toime, millega kaasub vesiniku eraldumine. Reaktsiooni võrrand?

14) Roth'i järgi (1935. a.) moodustab $SO_2$ hüdratatsioonisoojus kõigest 0,7 kcal/g-mol $SO_2$; veevaba ja hüdratiseerunud vormi vaheline tasakaal lahustes määratakse harilikul temperatuuril korrelatsiooniga:

$$[SO_2]\,[H_2O]/(H_2SO_3) = 16$$

Kui soojendatakse $H_2SO_3$-lahuseid, siis lendub $SO_2$, mille tagajärjel ülaltoodud süsteemi tasakaal nihkub katkematult vasakule. Lahuse keetmisega võib seetõttu saavutada $SO_2$ täielikku eemaldumist. Seevastu nih-

kub leeliste lisamisega kogu tasakaalusüsteem paremale ($H^+$-ioonide seondumise tõttu) ja vedelik, mis sisaldab nüüd juba väävlishappe vastavaid *soolasid*, kaotab oma $SO_2$-lõhna.

Olles kahealuseline, annab $H_2SO_3$ kaks rida soolasid; need on: neutraalsed (*sulfitid*) ja hapud (*vesiniksulfitid*). Et ioonid $SO_3''$ ja $HSO_3'$ ise on värvusetud, on ka nende soolad enamikus värvusetud kristalsed ained. Kõik hapud $H_2SO_3$-soolad on vees hästi lahustuvad. Mõned neist on, nagu $H_2SO_3$, tuntud ainult lahuseis. Seevastu on rõhuv enamik neutraalseid $H_2SO_3$ soolasid vees peaaegu lahustumatud. Harilike metallide derivaatidest lahustuvad hästi vaid K ja Na sulfitid.

15) Tehnikas saadakse $H_2SO_3$-soolasid harilikult $SO_2$ ja vastavate metallide hüdroksüüdide või süsihappesoolade vastastikusel toimel vees. Suurima praktilise tähtsuse omab neist ainult lahuseis tuntud kaltsiumvesiniksulfit [$Ca(HSO_3)_2$], mida tarvitatakse suurtes hulkades (sulfitleelise nime all) tselluloositööstuses. Väikeste värvusetute prismadena kristalluvat $NaHSO_3$ tarvitatakse riidevärvimisel, $Na_2SO_3$ — fotograafias (ilmutite stabiliseerimiseks ja kinnistamiseks) ja arstiteaduses (antiseptikumina).

16) Kõige aktiivsemate metallide sulfitite kuumutamisel lagunevad need, moodustades samaaegselt vastavaid väävelhappe- ja väävelvesinikhappesoolasid; näiteks:

$$4K_2SO_3 = 3K_2SO_4 + K_2S$$

See protsess on analoogiline perkloraatide ja kloriidide moodustumisele kloraatide kuumutamisel.

17) Na või K vesiniksulfitite kuumutamisel eraldub vesi ja moodustuvad vabas olekus senini tundmatu püroväävlishappe ($H_2S_2O_5$) vastavad soolad; näiteks:

$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O$$

Sama soola võib saada kõvade, värvusetute ja vees vaid aeglaselt lahustuvate kristallidena, kui küllastada $KHSO_3$-lahust $SO_2$-gaasiga. Kaaliumpürosulfiti nime all leiab ta kasutamist fototehnikas ja riidevärvimisel.

18) Protsessidest, kui ei toimu väävli valentsi muutumist, omavad väga suure praktilise tähtsuse arvutud reaktsioonid, kus $SO_2$, $H_2SO_3$ ja selle soolad liituvad mitmesuguste orgaaniliste ühenditega. Eriti kuuluvad siia paljud värvid, kusjuures moodustunud liitproduktid on enamikus värvusetud või ainult nõrga värvusega. Sellel põhineb $SO_2$ kasutamine (harilikult lahuseis) villa, siidi, sulgede, õlgede jt. pleegitamiseks, s. t. selliste materjalide puhul, mis ei kannata pleegitamist tugevate oksüdeerijatega.

***Katse 21.*** *Väävlishappe pleegitav toime.* Fuksiini (punane värvaine) lahjale lahusele lisandatakse katseklaasi veidi $SO_2$-lahust. Mõne aja järel toimub lahuse valastumine. Kui nüüd värvusetut lahust soojendada, siis ilmub uuesti endine värvus. See näitab, et valastumine ei toimunud mitte värvimolekulide lagunemise tagajärjel (nagu näiteks kloorvee toimel), vaid värvi ja $SO_2$ (või $H_2SO_3$) värvusetu liitühendi moodustumise tagajärjel, mis soojendamisel uuesti laguneb.

19) Reaktsioonide hulka, mis kulgevad S valentsi muutuseta, kuulub samuti $SO_2$ ja $PCl_5$ vastastikune toime, mille puhul moodustuvad *tionüülkloriid* ($SOCl_2$) ja fosforoksükloriid ($POCl_3$), mis on käesoleval juhul kõrvalproduktiks:

$$PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$$

Tionüülkloriidi võidakse saada samuti $Cl_2O$ ja väävli ühinemisel ($Cl_2O + S = SOCl_2$) või $SO_3$-st ja $SCl_2$-st ($SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$). $SOCl_2$ on terava lõhnaga, värvusetu vedelik, tahkub —101° t°-l ja keeb +76° t°-l. Edasine kuumutamine lagundab ta $SO_2$-ks, $S_2Cl_2$-ks ja $Cl_2$-ks. Vee toimel laguneb $SOCl_2$ täielikult $H_2SO_3$-ks ja HCl-ks:

$$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$$

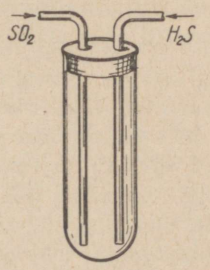
Tööstuses tarvitatakse teda mitmesuguste kunstlike orgaaniliste produktide, nagu värvide, farmatseutiliste preparaatide jne. valmistamisel. Peale $SOCl_2$ on seda tüüpi ühendeist tuntud veel $SOF_2$ (värvusetu gaas, mis veeldub —30° t°-l ja tahkub —110° t°-l) ja $SOBr_2$ (oranž vedelik, mis tahkub —52° t°-l).

Keemilised protsessid, milledega kaasub väävli valentsi *alanemine*, on $SO_2$-le võrdlemisi vähe iseloomustavad. Huvitavaim neist on $SO_2$ ja $H_2S$ vastastikune toime võrrandi

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S + 35 \text{ kcal}$$

järgi. See reaktsioon kulgeb iseendast juba normaalseil tingimustel, eriti kiireneb see aga vee manulusel (kas või jälgedenagi). Et käesoleval juhul moodustub katalüsaator — vesi — reaktsiooni enda kulgemisel, osutub viimane autokatalüütiliseks (VIII, § 1).

***Katse 22.*** $SO_2$ *redutseerimine*. Kuna molekulaarne vesinik harilikel temperatuuridel $SO_2$-ga ei reageeri, redutseerib vesinik *in statu nascendi* (tekkimishetkel) $SO_2$ $H_2S$-ks.



Joon. 147. $SO_2$ ja $H_2S$ vaheline reaktsioon.

Veidi HCl-lahust küllastatakse katseklaasis $SO_2$-ga. Pärast seda visatakse katseklaasi tsingitükike. Mõne minuti järel valatakse osa vedelikku ära ja lisatakse talle paar tilka pliiatsetaadilahust. PbS moodustumise tagajärjel värvub vedelik mustaks, mis tõestabki $SO_2$ redutseerumist $H_2S$-ks võrrandi

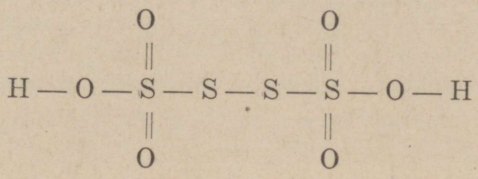
$$SO_2 + 6H = 2H_2O + H_2S$$

kohaselt.

***Katse 23.*** $SO_2$ *ja* $H_2S$ *vastastikune toime*. Laia katseklaasi põhja (joon. 147) lastakse tilk vett ja seejärel, asetades temasse lõdvalt korgi kahe toruga, lastakse läbi viimaste aeglaselt voolata $SO_2$ ja $H_2S$. Katseklaasi seinad kattuvad kohe reaktsioonil eralduva väävliga.

Suurte veehulkade manulusel toimub reaktsioon $H_2S$ ja $SO_2$ vahel märksa komplitseeritumalt: peale vaba väävli moodustub hapete segu üldise valemiga $H_2S_xO_6$ ($x = 3 — 6$), nn. *polütioonhapped*. Väävli aatomid on neis nähtavasti otseselt seotud üksteisega, moodustades ahe-

liku. Ühenduses sellega vastab tetratioonhappele järgmine struktuur:



Kõik polütioonhapped on võrdlemisi ebapüsivad ja tuntud ainult vesilahuses, kus nad on kaunis tugevasti dissotsieerunud. Seevastu võidakse mõningaid nende soolasid saada kristalses olekus. Kõik nad lahustuvad hästi vees, aga on lahustumatud alkoholis. Mingit praktilist kasutamist ei ole kõnealused ühendid senini leidnud.

20) Üksikute polütioonhapete lahuste saamisel lähtutakse harilikult nende kaaliumsooladest, lagundades neid mingi happe arvutatud hulgaga, mis moodustab kaaliumi raskesti lahustuva soola (näiteks $HClO_4$). Üldiseks lähte-tooraineks kaaliumpolütionaatide eneste saamisel kasutatakse kaaliumtiosulfaati — $K_2S_2O_3$. Tri-, tetra- ja pentationaatide moodustumise reaktsioonid kulgevad võrrandite järgi:

$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$$
$$2K_2S_2O_3 + J_2 = K_2S_4O_6 + 2KJ$$
$$2K_2S_2O_3 + SCl_2 = K_2S_5O_6 + 2KCl$$

Kaaliumheksationaat moodustub $K_2S_2O_3$ ja $KNO_2$ vastastikusel toimel tugevas soolhappelises keskkonnas madalatel temperatuuridel. Kaaliumtetra- ja -pentationaatide saamisel on kõige lihtsam lähtuda otseselt polütioonhapete segust, mis moodustub $SO_2$ ja $H_2S$ vastastikuse toime tulemusena. Peale väävli filtrimist lisatakse vedelikule $CH_3COOK$ ja lastakse kristalluda. Alguses eraldub $K_2S_4O_6$ (prismalised kristallid) ja seejärel $K_2S_5O_6$ (lehekujulised kristallid).

21) Teistest polütioonhapetest eraldi seisab nende rea esimene liige — ditioonhape ($H_2S_2O_6$), mis samuti on tuntud vaid lahuseis. $SO_2$ ja $H_2S$ vahelise reaktsiooni produktide hulgas ei esine ta kunagi, vaid teda saadakse harilikult lähtudes manganisoolast. Viimane moodustub ($MnSO_4$ kõrval) $SO_2$ juhtimisel vette, mis sisaldab mangandioksüüdi heljundatud hüdraati. Reaktsioon toimub võrrandi

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$

järgi. Pärast vahetusreaktsiooni $Ba(OH)_2$-ga võidakse moodustunud lahusest eraldada värvusetuid $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ kristalle. Toimides viimasesse soolasse arvutatud hulga $H_2SO_4$-ga, on kerge saada vaba ditioonhappe lahust. Katsel teda tugevasti kontsentreerida toimub aga lagunemine võrrandi

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$$

järgi. Ditioonhape on selle rea teiste liikmetega võrreldes oksüdeerijate suhtes märksa püsivam. Tema soolad kristalluvad enamikus hästi ja nad kõik on vees kergesti lahustuvad. Praktilist kasutamist ei ole nad senini leidnud.

Metallilise tsingi toimel tugevasti jahutatud $NaHSO_3$-lahusesse, mis sisaldab liiana $H_2SO_3$, moodustub vabas olekus tundmatu ditioonishappe ($H_2S_2O_4$) naatriumsool:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

Lahusele NaCl lisades sadestub värvusetu kristallhüdraat koostisega $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Et sool veega on äärmiselt ebapüsiv, siis vabastatakse teda veest alkoholiga kuumutades. Võrdlemisi püsiv veevaba naatriumditionitt on vees hästi lahustuv ja leiab eriti tugeva redutseerijana laialdast kasutamist tekstiiltoodete värvimisel. $Na_2S_2O_4$ taoliselt on teisedki tuntud ditionitid värvusetud, hästi kristalluvad ja vees kergesti lahustuvad (välja arvatud $CaS_2O_4$); nad kõik on tugevad redutseerijad. Lahuseis ja kristallhüdraatidena on nad kõik äärmiselt ebapüsivad.

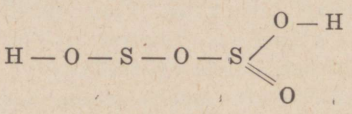
22) Naatriumditionitti on võimalik saada samuti $NaHSO_3$ katoodse redutseerimise teel võrrandi

$$2NaHSO_3 + 2H = Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

järgi. Teistest tema moodustumisviisidest on huvitavad $SO_2$ ja metallilise Na kui ka Na-hüdriidi vahelised reaktsioonid:

$$2Na + 2SO_2 = Na_2S_2O_4$$
$$\text{ja } 2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$$

Kui katsume vaba ditioonishapet eraldada, siis laguneb ta, moodustades $SO_2$, väävli vesinikühendeid ja polütioonhappeid. Mitmesuguste esitatud struktuurvalemite seast, mis teda õigesti kujutaksid, ei saa ühtegi täiesti põhjendatuks pidada. Kõige tõenäosemaks peetakse järgnevat:



Neljavalentse väävli derivaatide reaktsioonidest on kõige iseloomustavamad need, mis on seotud tema valentsi tõusuga. $H_2SO_3$ ise ja tema soolad on tugevad redutseerijad ja leiavad tehnikas laialdast kasutamist. Nende lahused seovad hapniku juba õhu käes seismisel (kuigi väga aeglaselt); näiteks:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Võrratult kiiremini (tegelikult momentaanselt) kulgeb väävlishappe ja sulfitite oksüdatsioon selliste oksüdeerijate nagu $KMnO_4$, $Br_2$, $J_2$ jt. toimel. Oksüdatsiooni tulemusena moodustuvad selgi puhul väävelhape ja selle soolad.

23) $H_2SO_3$ ja tema soolade lahuste oksüdatsioon õhuhapniku toimel on nähtavasti ahelreaktsioon (VIII, § 1, 15), kusjuures ahelike sugenemine on

tihedalt seotud mittetäielikult puhastatud vees leiduvate lisandite katalüütilise mõjuga. Selle kasuks kõneleb asjaolu, et oksüdatsiooni kiirus väheneb seda enam, mida puhtam on lahustamiseks kasutatud vesi. Aga kui lahusele lisada Fe, Cu ja teiste soolade jälgi, kasvab oksüdatsiooni kiirus tugevasti. Teisest küljest on võimalik sulfitite oksüdatsiooni peaaegu täiesti takistada õhuhapniku toimel, lisades lahustele vähesel määral alkoholi, glütseriini, $SnCl_2$ jt. Mõnede ainete väikeste lisandatud hulkade takistavat mõju teiste ainete oksüdatsioonile õhuhapniku toimel nimetatakse antioksüdeerivaks katalüüsiks. Seda nähtust kasutatakse tegelikult mõningate orgaaniliste preparaatide tootmisel.

***Katse 24.*** $H_2SO_3$ redutseerivad omadused. Osa katsel nr. 16 ülejäänud $SO_2$ vesilahusest (või mingi sulfiti hapustatud lahust) valatakse kolme katseklaasi ja lisatakse seejärel tilkhaaval: esimesse — joodilahust, teise — broomilahust ja kolmandasse — $KMnO_4$-lahust. Kõigil juhtudel toimub otsekohene oksüdeerija valastumine tema redutseerumise tulemusena. Reaktsioonide võrrandid?

***Katse 25.*** Vesiniksulfiti ja $KClO_3$ vastastikune toime. Reaktsioon on huvitav kui hea näide protsessist, milles autokatalüütiline iseloom on selge väljenduse leidnud.

Mõned $KClO_3$ kristallikesed asetatakse katseklaasi ja valatakse neile peale kontsentreeritud $NaHSO_3$-lahust. Esiotsa ei ole nende ainete vahel mingit reaktsiooni märgata, kuid mõne aja pärast hakkavad eralduma üksikud gaasimullid ($SO_2$), millede arv järjest suureneb, kuni viimaks toimub äge reaktsioon. Sel momendil tuleb katse katkestada ja katseklaasi sisu tõmbekapis valamusse valada.

Protsessi kiiruse järjekindel kasv on tingitud keskkonna happesuse tõusmisest sedamööda, kuidas kulgeb reaktsioon. Et $H_2SO_3$ teine dissotsiatsioonikonstant on väga väike, siis viib reaktsioon skeemi

$$HSO_3' + ClO_3' \rightleftarrows SO_3'' + HClO_3$$

järgi esialgu ainult tühiste vaba $HClO_3$ hulkade moodustumisele. Kuid kord juba tekkinud, reageerivad viimased $NaHSO_3$ liiaga võrrandi

$$HClO_3 + 4NaHSO_3 = 3NaHSO_4 + H_2SO_3 + NaCl$$

järgi. Reaktsiooni tulemusena saadakse järelikult $NaHSO_4$ ja $H_2SO_3$, s. t. ained, mis on märksa happelisema iseloomuga kui $NaHSO_3$. Nende ainete ilmumine tingib ühelt poolt $SO_2$ mullikeste eraldumise, teiselt poolt vesinik-ioonide kontsentratsiooni tõusu. Et viimane asjaolu soodustab vaba kloorhappe ($HClO_3$) moodustumist, hakkab vesiniksulfiti oksüdatsioon veel energilisemalt kulgema, mis viib edasisele $NaHSO_4$, $H_2SO_3$ jt. kogunemisele lahustesse.

***Katse 26.*** Landolt'i reaktsioon. See reaktsioon on eriti huvitav selles suhtes, et ta lubab väga kujukalt vaadelda keemilise reaktsiooni kiiruse olenevust kontsentratsioonist. Summaarselt võidakse teda väljendada järgmise võrrandiga:

$$HJO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + HJ$$

Tegelikult kulgeb reaktsioon ainult sellisel otsesel teel vaid esimesel momendil, ent pärast HJ tekkimist lahusesse kulgevad paralleelselt ka järgmised protsessid:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$
$$3J_2 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + 6HJ$$

Kahest viimasest reaktsioonist kulgeb teine märksa kiiremini esimesest. Seepärast võib vaba jood lahusesse ilmuda alles peale $H_2SO_3$ täielikku oksüdeerumist. See moment määratakse reaktsioonilahusele lisandatud tärklise sinistumise järgi.

Valmistatakse kaks lahust: *A*, mis sisaldab u. 2 g $KJO_3$ ja 1—2 ml kontsentreeritud $H_2SO_4$ liitris, ja *B*, mis sisaldab liitris u. 2 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Samaaegselt valmistatakse u. 50 ml tärklislahust. Kolme kolbi valatakse:

| | nr. 1 | nr. 2 | nr. 3 |
|---|---|---|---|
| lahust *B* | 45 | 15 | 5 ml |
| tärklislahust | 10 | 10 | 10 ml |
| vett | — | 60 | 80 ml |

ja seejärel, võimalikult üheaegselt, valatakse neisse kõigisse juurde

| | | | |
|---|---|---|---|
| lahust *A* | 45 | 15 | 5 ml |

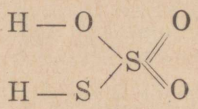
Kiiresti kolbide sisu segades jälgitakse igaühes neist sinise värvuse ilmumist.

Sulfitid on võimelised hapniku kõrval siduma ka väävlit, sel puhul üle minnes t i o v ä ä v e l h a p p e sooladeks; näiteks:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Nagu hapniku puhul, nii toimub väävligi liitumine aeglaselt ja t i o s u l f a a t i d e saamisel tuleb reaktsioonisegu keeta.

Tiovääveihappele vastab nähtavasti järgmine struktuurvalem:



Vabas olekus on ta ebapüsiv ja laguneb eraldamisel (soolalahuste hapustamisel) väävlishappeks ja väävliks. Paljud tema soolad (milledest on tuntud vaid neutraalsed) on seevastu täielikult püsivad. Nad on tavaliselt värvusetud ja lahustuvad vees hästi. Suurima praktilise tähtsuse omab neist naatriumsool (Na-tiosulfaat), mis läheb müügile 48,5° t°-l sulava kristallhüdraadina, koostisega $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. See sool leiab peamist kasutamist fotograafias (kinnistina), arstiteaduses (ekseemi ravimina) ja värvimistööstuses (alakloorishappega pleegitatavate materjalide vabastamiseks selle happe liiast). Viimane kasutamine põhineb tiosulfaadi r e d u t s e e r i v a i l omadusil, millede tõttu tiosulfaat HOCl toimel kergesti oksüdeerub väävelhappeks.

***Katse 27.*** $Na_2S_2O_3$ m o o d u s t u m i n e. Väikeses kolvikeses keedetakse 10—15 minutit üsna kanget $Na_2SO_3$-lahust, millele on juurde lisatud 3—5 g väävelõit. Seejärel filtritakse lahust ja lisatakse filtraadile lahjendatud HCl-lahust liiaga. Toimub energiline $SO_2$ eraldumine ja samaaegselt moodustub väävlisade. Viimane asjaolu tõestabki tiosulfaadi olemasolu lahuses.

*Katse 28.* $H_2S_2O_3$ eraldumine ja lagunemine. Kitsas klaassilindris lahustatakse 50 ml vees u. 1 g naatriumtiosulfaati ja segatakse see lahus 50 ml 1/10 *n* HCl-ga. Esialgu jääb lahus läbipaistvaks, hakkab siis hägunema ja lõppeks eraldub tast kogukas väävlisade. Samaaegselt tekib tugev $SO_2$ lõhn.

24) Kui tiosulfaadilahust tilgutada keevasse kontsentreeritud HCl-sse, siis toimub tiovääveihappe lagunemine mitte $H_2SO_3$-ks ja väävliks, vaid väävelhappeks ja väävelvesinikuks (Foerster ja Umbach, 1934. a.). Protsess kulgeb võrrandi

$$H_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S$$

kohaselt. See reaktsioon on huvitav, sest ta annab kaudse kinnituse ülalesitatud $H_2S_2O_3$ struktuurvalemile.

25) Keemilisest seisukohast on väga huvitav naatriumtiosulfaadi saamine leelise ja väävli vastastikusel toimel. See reaktsioon kulgeb esimeses staadiumis väävli samaaegsel oksüdeerumisel ja redutseerumisel, s. t. printsipiaalselt täiesti analoogiliselt vastavatele halogeenide reaktsioonidele:

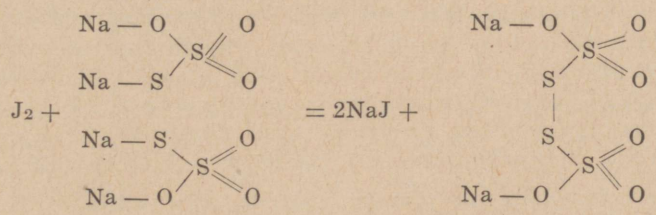
$$3S + 6NaOH = Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

Liialine väävel ühineb seejärel $Na_2SO_3$-ga, andes tiosulfaadi. Paralleelselt moodustuvad siin siiski ka naatriumpolüsulfiidid, mis annavad lahusele kollase värvuse. Nende lõhkumiseks ja tiosulfaatideks üleviimiseks juhitakse läbi lahuse $SO_2$ kuni vedeliku kollase värvuse kadumiseni.

26) Alakloorishappe sarnaselt oksüdeerivad teised tugevad oksüdeerijad tiosulfaadi väävelhappeks ja selle sooladeks; näiteks:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

Teisiti, nimelt tetratioonhappe soolade moodustumisega, kulgeb tiosulfaadi oksüdatsioon võrdlemisi lahjade oksüdeerijatega, eriti joodiga:




Viimane reaktsioon omab analüütilises keemias väga suure tähtsuse, sest ta on mõõtanalüüsi ehk volumeetria ühe tähtsaima ja täpseima meetodi, nn. jodomeetria aluseks, mille abil on võimalik teostada väga paljude oksüdeerijate ja redutseerijate kvantitatiivset määramist. Esimesel juhul lastakse uuritavat ainet reageerida KJ-ga ja arvutatakse siis analüüsi tulemus sel teel, et määratakse väljatõrjutud joodihulk, tiitrides teda tiosulfaadiga. Teisel juhul lisatakse redutseerijale täpselt mõõdetud hulk joodi ja arvutatakse analüüsi resultaat joodi liia tiosulfaadiga tagasitiitrimise alusel. Mõnikord tiitritakse uuritav redutseerija ka otseselt teatavat täpset kontsentratsiooni omava joodilahusega.

*Katse 29.* Tiosulfaadi tiitrimine joodiga. Ülaltoodud reaktsiooni lõppu, s. t. ühe reageeriva aine täielikku ärakasutamist on kerge kindlaks määrata vedeliku värvuse muutumise järgi, kui enne seda lahusele lisada veidi tärklise vesilahust.

Büretti valatakse kuni 0-ni 1/20—1/100 *n* joodilahust kaaliumjodiidis, kolbi (või klaasi) võetakse pipetiga 25 ml ligikaudu sama normaalsusega tiosulfaadilahust. Kolbi valatakse veidi värskelt valmistatud tärklislahust ja hakatakse kolbi loksutades büretist vähehaaval joodilahust lisama. Niipea kui kõik kolvis olev tiosulfaat on ära tarvitatud, ilmub liigsest tilgast joodist lahusesse kohe intensiivne sinine värvus, mis on tegelikuks reaktsiooni lõpu tunnuseks. Tiitrimist võidakse toimetada ka ümberpöördud järjekorras; sel juhul osutub reaktsiooni lõpu tunnuseks lahuse valastumine.

Mõnede tiosulfaatide puhul on eriti soodus vaadelda paljudele ainetele (kuid kaugeltki mitte kõikidele) iseloomustavat omadust — kergesti moodustada ülekküllastatud lahuseid. Viimaste puhul on neis sisalduva lahustatud aine hulk suurem, kui vastab tema normaalsele lahustuvusele antud tingimustes. Ülekküllastatud lahus võib moodustuda näiteks lahuse külmutamise tulemusena, kui seda küllastati kõrgemal temperatuuril. Kui sellesse lahusesse iduna asetada sama aine kristallike, hakkab kohe kõik lahustatud aine liig välja kristalluma (peale selle hulga, mis vastab normaalsele lahustuvusele). See näitab, et ülekküllastatud lahused on ebapüsivad süsteemid (niisama kui allakülmutatud vesi), mis võivad püsida ainult juhul, kui puudub lahusega kokkupuutuv lahustatud aine tahke faas. Peale kristallikese kasutamise võib ülekküllastatud lahuse kristallumist esile kutsuda veel klaaspulgaga lahusenõu seina hõõrudes.

27) Ülekküllastatud lahuste olelemise võimaluse põhjuseks on nähtavasti kristallisatsioonitsentrumite esialgse tekkimise raskused. Et iga aine kristallile on iseloomulik teda moodustavate osakeste kindel asetus, on kristallisatsioonitsentrumite tekkimiseks vajalik, et korratult liikuvad lahustatud aine molekulid grupeeruksid mingis lahuse punktis just selles korras, mis on karakteerne antud kristallile. Ilmsesti toimub selline seaduspärane grupeerumine erisuguseil aineil erisuguse kergusastmega ja eri juhtudel võib kuluda väga palju aega, enne kui see moodustub spontaanselt.

Kui ülekküllastunud lahusesse asetada lahustatud aine kristall (või mõni teine, temaga samataoliselt kristalluv), siis moodustab see tsentrumi, millest levibki kristallisatsioon kogu lahuse massile. Klaaspulgaga hõõrumine viitab kõige tõenäosemalt sellele, et sel puhul tekivad peenimad klaasterakesed, mis, kujult sarnased antud kristalliga, kujunevad oma pinnal lahustatud aine molekule adsorbeerides, esialgseiks kristallisatsioonitsentrumeiks. Sellega seoses on arvatavasti ka küllalt sageli täheldatavad juhud, mil ülekküllastunud lahustes tekib kristallisatsioon neisse õhust sattunud tolmuosakeste jne. toimel.

***Katse 30.*** $Na_2S_2O_3$ ülekküllastunud lahus. Kui tiosulfaati kristallveega võrdlemisi nõrgalt (kuni 48,5°) kuumutada, siis sulab ta ja moodustub $Na_2S_2O_3$-lahus kristallvees. Kui see lahus kuskil kokku ei puutu soolakristallidega, siis lahuse jahutamisel ei alga tema kristallisatsioon spontaanselt.

Katseklaasi raputatakse $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ kristalle kuni pooleni, katseklaasi sisemise seina ülemine osa vabastatakse hoolikalt kristalliteradest ja asetatakse klaas

peaaegu täielikult kuuma vette. Kui kõik sool on ära sulanud, lastakse katseklaas jahtuda kuni toatemperatuurini. Moodustunud üleküllastunud lahusesse visatakse väike kristallike tiosulfaati. Kohe algab kristallisatsioon ja vedelik tardub täielikult kristalseks massiks. Et õhust ei satuks tolmukübemekesi katseklaasi, on soovitav katseklaas sulatamise ja jahutamise ajaks vatitükiga kergelt sulgeda.

*Katse 31.* $BaS_2O_3$ üleküllastunud lahus. Katseklaasi valatakse kokku naatriumtiosulfaadi- ja $BaCl_2$-lahus. Vedelikku segatakse, ja siis selgub, et temas pole toimunud mingeid nähtavaid muutusi. Tegelikult aga on ometi moodustunud $BaS_2O_3$ üleküllastunud lahus (vahetusreaktsiooni tulemusena). Kui nüüd hakata klaaspulgaga hõõruma vedelikus olevat katseklaasi siseseina, siis eraldub mõne aja järel korraga suur hulk valgeid $BaS_2O_3$ kristalle.

Protsessid, mis tõstavad väävli valentsi $SO_2$-s eneses, kulgevad märksa raskemini kui väävlishappe ja selle soolade puhul. Tähtsamaiks selliseist reaktsioonidest on $SO_2$ ja kloori, eriti aga $SO_2$ ja hapniku vahel kulgevad reaktsioonid.

Klooriga ühineb $SO_2$ vahetult ainult otseses päikesevalguses või katalüsaatori (kampri, söe) manulusel:

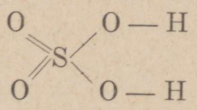
$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 + 22 \text{ kcal}$$

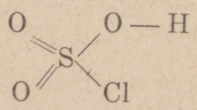
moodustades sulfurüülkloriidi. Viimane on värvusetu vedelik, erikaaluga 1,7, terava lõhnaga, keeb +69° ja tahkub —54° t°-l. Külm vesi mõjub sulfurüülkloriidile hoopis aeglaselt, kuuma vee toimel laguneb ta aga kiiresti, moodustades väävel- ja soolhapet võrrandi

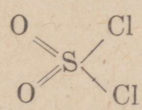
$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

järgi. Aineid, mis annavad vee toimel halogeenvesinikhappe ja mingi teise happe segu, nimetatakse selle viimase happe halogeenanhüdriidiks. Sulfurüülkloriid on seega väävelhappe klooranhüdriid.

Kui sulfurüülkloriidi võib käsitada väävelhappena, milles mõlemad hüdroksüülid on asendatud klooriga, siis on ainult ühe hüdroksüüli asendamise puhul saaduseks hape — kloorsulfoonhape:


väävelhape


kloorsulfoonhape


sulfurüülkloriid

Kloorsulfoonhape on värvusetu, õhus tugevasti suitsev ja terava lõhnaga vedelik, erikaaluga 1,7, keeb 155° t°-l (lagunedes osaliselt $SO_2Cl_2$-ks ja $H_2SO_4$-ks) ja reageerib veega väga ägedalt reaktsiooni

$$SO_2(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

järgi. Teda saadakse harilikult gaasilise kloorvesiniku toimel $SO_3$-lahusesse kontsentreeritud $H_2SO_4$-s. Reaktsioon toimub võrrandi

$$SO_3 + HCl = SO_2(OH)Cl$$

järgi. Kloorsulfoonhape leiab kasutamist suitsutekitajana, samuti sulfurüülkloriidi kõrval mitmesuguste orgaaniliste ainete, peamiselt värvide sünteesimisel.

28) Kloorsulfoonhappele ja sulfurüülkloriidile vastavad broomi ja joodi derivaadid on tundmatud; seevastu on fluori omad hästi läbi uuritud. Sulfurüülfluoriid moodustub $SO_2$ ja $F_2$ otsesel ühinemisel, kuid reaktsiooni algatamiseks tuleb anda tõuge (asetades gaaside segusse näiteks kuumutatud Pt-traat). Sulfurüülfluoriid on värvusetu gaas, tihnub —50° t°-l vedelikuks, mis tahkub —121° t°-l. Keemilisest küljest on $SO_2F_2$ küllalt inertne. Nii ei reageeri ta veega (isegi mitte 150° t°-l) ega ka sula metallilise naatriumiga. Seevastu laguneb ta $SO_2F_2$-leeliste lahustega võrdlemisi kiiresti. Vees on ta lahustuvus võrdlemisi väike (ruumalaliselt ligikaudu 1 : 10), alkoholis aga tunduvalt suurem (3 : 1 ruumala järgi). Tuntud on ka väävli sega oksühalogeniid koostisega $SO_2ClF$ (sulamistäpp —125°, keemistäpp +7°).

Fluorsulfoonhape on liikuv, värvusetu vedelik, erikaaluga 1,7, suitseb õhus ja keeb 163° t°-l (vähese lagunemisega $SO_2F_2$-ks ja $H_2SO_4$-ks). Ta moodustub kergesti $SO_3$ ja HF ühinemisel. Vee ja $SO_2(OH)F$ toimel moodustub tasakaal

$$SO_2(OH)F + H_2O \rightleftarrows SO_2(OH)_2 + HF$$

Seetõttu sisaldab kontsentreeritud HF ja $H_2SO_4$ segu alati tunduva hulga $SO_2(OH)F$. Täielikul niiskuse puudumisel ei toimi fluorsulfoonhape klaasisse ega enamikusse metallidesse, kuid reageerib energiliselt paljude orgaaniliste ainetega.

Vastandina $SO_2(OH)Cl$-le on $SO_2(OH)F$ jaoks tuntud paljude metallide soolad, mis kõik vees kergesti lahustuvad. Nendest on K ja Na derivaadid kuumutamise suhtes väga püsivad, kuna aga baariumfluorsulfonaat seejuures kergesti laguneb võrrandi

$$Ba(SO_3F)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2$$

järgi. See reaktsioon on sulfurüülfluoriidi hõlpsaks saamismeetodiks.

Veel raskemini kui klooriga toimub $SO_2$ ühinemine hapnikuga, kuigi see reaktsioon iseenesest osutub tugevasti eksotermiliseks:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 46 \text{ kcal}$$

Küllaldase kiirusega kulgeb see protsess vaid katalüsaatorite manulusel, ent otsesel väävli põletamisel õhus siirdub $SO_3$-ks vaid mõni % tema võetud hulgast.

Vääveltrioksüüdi aurude tihnumisel moodustub värvusetu, jääga sarnanev mass, erikaaluga 1,96. See nn. $SO_3$ $\alpha$-vorm sulab +17° t°-l ja keeb +45° t°-l. Ta on püsiv vaid üle 25° ulatuval temperatuuril, alla seda temperatuuri siirdub ta pidevalt $SO_3$ $\beta$-vormi. Viimane kujutab

endast valgeid siidjaid kristalle, mis 50° t°-l sublimeeruvad. Mõlemad modifikatsioonid on äärmiselt hügroskoopsed ja suitsevad õhu käes tugevasti.

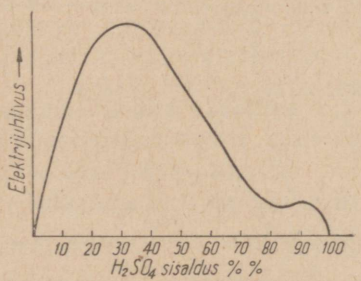
Vääveltrioksüüd on üsna tugevate *oksüdeerivate* omadustega; fosfor süttib temaga kokkupuutel, KJ-st eraldub vaba jood jne. Teisest küljest on ta *happeanhüdriidiks* ja annab vee toimel $H_2SO_4$. Viimase moodustumine *väävelhappe-anhüdriidist* ($SO_3$) ja veest kulgeb ülienergiliselt ja suure hulga soojuse eraldumisega:

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 19 \text{ kcal}$$

29) Peenestatud väävli toimel isegi veejälgede eest hoolikalt kaitstud vedelasse $SO_3$-sse sadestuvad sinised *diväävelтrioksüüdi* ($S_2O_3$) kristallid, mida võib $SO_3$ liiast eraldada viimase äravalamise teel. Veega kokku puutudes laguneb see oksüüd kohe, eraldades väävlit. Oma koostiselt võib teda vaadelda kui ditioonishappe ($H_2S_2O_4$) anhüdriidi, kuid mõlema ühendi vahelist sugulussidet pole seni veel korda läinud kindlaks teha.

Keemiliselt puhas $H_2SO_4$ on värvusetu õlikas vedelik, mis tardub +10° t°-l kristalseks massiks. Müüdav kontsentreeritud $H_2SO_4$ omab harilikult erikaalu 1,84 ja sisaldab u. 98% $H_2SO_4$. Tema üleminek tahkesse faasi toimub võrdlemisi madalatel temperatuuridel. Kontsentreeritud väävelhappe lahustumine vees toimub väga tunduva soojushulga eraldumise saatel (kuni 20 kcal $H_2SO_4$ gramm-molekuli kohta) ja süsteemi ruumala teatava kahanemisega.

Lisanditest vabas olekus 100%-line $H_2SO_4$ (nn. *monohüdraat*) peaaegu ei juhi elektrivoolu. Seevastu on tema vesilahused head juhid. Nagu nähtub joonisest 148, omab maksimaalse elektrijuhtivuse ligikaudu 30%-line $H_2SO_4$-lahus. Kõveral esinev miinimum vastab hüdraadile koostisega $H_2SO_4 \cdot H_2O$.



Joon. 148. $H_2SO_4$-lahuste elektrijuhtivus.

Kange väävelhape absorbeerib endasse energiliselt niiskust; selle tõttu kasutatakse teda sageli gaaside kuivatamiseks. Paljudest orgaanilistest ühenditest, mis sisaldavad oma koostises vesinikku ja hapnikku, võtab ta vee ära, milline võimalus leiab sageli rakendamist tehnikas. Sellega (kui ka kange $H_2SO_4$ hapendava toimega) ongi seoses $H_2SO_4$ hävitav toime nii taim- kui ka loomkiudainetesse. Töö juures juhuslikult rõivaile või nahale sattunud $H_2SO_4$ tuleb kohe suurema hulga veega maha pesta. Kannatanud kohta peab seejärel niisutama $NH_3$-lahusega, mille järel uuesti tuleb pesta veega.

Kontsentreeritud $H_2SO_4$ on üsna tugev oksüdeerija, eriti kuumutamisel. Ta oksüdeerib HJ ja osalt ka HBr (mitte aga HCl) kuni vabade halogeenideni, süsinikku (sütt) kuni $CO_2$-ni, väävlit kuni $SO_2$-ni. Samuti oksüdeeruvad vastavaiks oksüüdideks paljud metallid (näiteks Cu, Hg), kuna aga kuld ja plaatina on ses suhtes püsivad igal kontsentratsioonil ja temperatuuril. Väga suure praktilise tähtsusega on asjaolu, et väga kange (üle 93%) $H_2SO_4$ ei toimi rauasse. See võimaldab teda vedada terastsisternides. Lahjendatud $H_2SO_4$ aga lahustab rauda kergesti, eraldades vesinikku. Oksüdeerivad omadused ei ole temale sugugi iseloomustavad.

Lahjendatud $H_2SO_4$-lahuse keetmisel lendub esmalt ainult vesi, kusjuures keemistemperatuur kogu aeg tõuseb — kuni 338°-ni, siis hakkab üle minema 98,3%-line $H_2SO_4$. Enam kontsentreeritud lahuseist lendub aga esialgu $SO_3$ liig. 338° t°-l keeva $H_2SO_4$ aur on $^1/_3$ ulatuses dissotsieerunud $SO_3$-ks ja $H_2O$-ks, mis jahtumisel uuesti ühinevad. $H_2SO_4$ kõrge keemistäpi tõttu võib teda kasutada kuumutamisel kergesti lenduvate hapete eraldamiseks nende sooladest (näiteks HCl NaCl-st).

**30)** $H_2SO_4$ erikaalu muutused seoses kontsentratsiooni (kaalu-%-des) muutusega on esitatud alljärgnevas tabelis:

| Temperatuur | $H_2SO_4$ kontsentratsioon %-des | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 95 | 97 | 100 |
| 15° | 1,033 | 1,068 | 1,142 | 1,222 | 1,307 | 1,399 | 1,502 | 1,615 | 1,732 | 1,820 | 1,839 | 1,841 | 1,8 |
| 25° | 1,030 | 1,064 | 1,137 | 1,215 | 1,299 | 1,391 | 1,494 | 1,606 | 1,722 | 1,809 | 1,829 | 1,831 | 1,8 |

Eeltoodud andmed näitavad, et $H_2SO_4$ väga kõrgete kontsentratsioonide puhul on tema protsentuaalse sisalduse määramine erikaalu järgi väga ebatäpne.

**31)** Allpool on esitatud $H_2O$ aururõhud (Hg mm-tes) mitmesuguste kontsentratsioonidega $H_2SO_4$-lahuseil:

| Temperatuur | $H_2SO_4$ kontsentratsioon %-des | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 46 | 50 | 54 | 58 | 62 | 66 | 70 | 74 | 78 | 82 |
| 15° | 5,5 | 4,5 | 3,6 | 2,6 | 1,8 | 1,4 | 1,0 | 0,6 | 0,3 | 0,1 |
| 25° | 10,5 | 8,8 | 7,0 | 5,1 | 3,6 | 2,5 | 1,8 | 1,2 | 0,8 | 0,4 |

$H_2SO_4$ võib toimida kuivatajana ainult senikaua, kuni veeauru rõhk tema lahuseis on väiksem kui osarõhk kuivatatavas gaasis.

***Katse 32.*** $H_2SO_4$ lahjendamine. Lahjendades kanget $H_2SO_4$ on tarvilik teda alati valada vette, sest vastasel korral võib toimuda vedeliku väljapritsumine nõust. See on tingitud asjaolust, et $H_2SO_4$ liiasse sattuv vesi muutub lahustuvussoojuse tagajärjel auruks, suurendades äkki oma ruumala.

Väikesse kolbi valatakse 30 ml vett ja seejärel lisatakse temasse järk-järgult ning hästi segades 10 ml kontsentreeritud $H_2SO_4$. Toimub tugev vedeliku kuumenemine.

*Katse 33.* $H_2SO_4$ vastastikune toime jääga. Vastandina tugevale kuumenemisele, mis toimub $H_2SO_4$ ja vee segamisel, kaasub $H_2SO_4$ ja jää vahelise reaktsiooniga tugev jahtumine. See on tingitud rohke soojushulga neelamisest jää sulamisel.

Katseklaasi asetatakse veidi peenestatud jääd (või lund) ja valatakse siis viimasele veidi kontsentreeritud $H_2SO_4$. Toimub moodustuva vedeliku tugev jahenemine (termomeeter!).

*Katse 34.* Paberi söestumine. Paberitükile kirjutatakse midagi $H_2SO_4$-lahusega (1 : 3), kasutades selleks sule asemel terava otsaga pirdu. Kui nüüd paberit kuivatada (hoides teda kõrgel põleti leegi kohal), siis söestab kontsentreeruv $H_2SO_4$ temaga kaetud kohad ja kirjutis ilmub nähtavale mustade tähtedena valgel foonil.

*Katse 35.* Suhkru söestumine. Väikesse keeduklaasi raputatakse 6 g peenestatud suhkrut, lisatakse 5 ml kontsentreeritud (veel parem — suitsvat) $H_2SO_4$ ja segatakse siis kohe klaasi sisu tublisti klaaspulgaga.

Vett äravõtval $H_2SO_4$ toimel söestub suhkur kiiresti skeemi

$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12C + 11H_2O$$

järgi. Selle järel algab söe oksüdatsioon $H_2SO_4$ toimel:

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

Eralduvad gaasid kergitavad söestuvat massi ja see tõuseb klaasis, mõnikord sealt isegi välja kohudes.

*Katse 36.* $H_2SO_4$ reaktsioon väävliga. Väävlitükikest soojendatakse ettevaatlikult katseklaasis kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga.

Reaktsiooni

$$S + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 3SO_2\uparrow$$

puhul eraldub $SO_2$, mida on kerge lõhnast ära tunda.

*Katse 37.* $H_2SO_4$ reaktsioon vasega. Katseklaasi asetatakse tükike vaselaastu, valatakse sinna siis veidi kontsentreeritud $H_2SO_4$ ja soojendatakse põletil kuni reaktsiooni alguseni. Nüüd jatkatakse soojendamist väga ettevaatlikult, sest vastasel juhul toimub protsess liiga ägedalt. Reaktsioon toimub kahes järgus. Alguses oksüdeerub Cu oksüüdiks, kusjuures eraldub $SO_2$ (lõhnast tunda!):

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

Tekkiv vaskoksüüd reageerib seejärel $H_2SO_4$ liiaga, moodustades $CuSO_4$:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Kui pärast katset jahtunud katseklaasist peaaegu kõik $H_2SO_4$ välja valada ja põhjajäetud osale $^1/_2$ katseklaasi vett lisada, siis värvub veidi selgunud vedelik sini-

seks $Cu^{\cdot\cdot}$-ioonist, millega tõestubki $CuSO_4$ moodustumine. Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka Hg-ga ja Ag-ga. Reaktsiooni Cu ja $H_2SO_4$ vahel kasutatakse sageli $SO_2$ laboratoorseks saamiseks.

*Katse 38.* $H_2SO_4$ ja tsingi vaheline reaktsioon. Et tsink seisab pingereas vesinikust tunduvalt vasemal, tõrjub ta vesinikku energiliselt välja, reageerides $H_2SO_4$ lahjendatud lahusega. Kontsentreeritud $H_2SO_4$ seevastu reageerib temaga samuti kui pingereas vesinikust paremal seisvate metallidega.

Katseklaasi visatakse tükike tsinki ja valatakse sellele kontsentreeritud $H_2SO_4$. Juba nõrgal soojendamisel algab $SO_2$ energiline eraldumine. Protsess kulgeb täiesti analoogiliselt vase puhul toimuvale.

Tugeva kahealuselise happena annab $H_2SO_4$ kaks rida soolasid: neutraalsed (sulfaadid) ja hapud (vesiniksulfaadid), kusjuures viimaseid on tahkes olekus eraldatud vaid mõnedel, aktiivsemail ühevalentseil metallidel (Na, K jne.). Väävelhappesoolad on enamikus värvusetud, hästi kristalluvad ja vees kergesti lahustuvad. Kõige harilikumate metallide derivaatidest lahustub vähe $CaSO_4$, veel vähem $PbSO_4$ ja tegelikult peaaegu lahustumatu on $BaSO_4$. Väävelhappe tehnoloogiale on tähtis asjaolu, et lahjendatud $H_2SO_4$-s peaaegu lahustumatu $PbSO_4$ on väga kanges $H_2SO_4$-s seevastu kergesti lahustuv, moodustades vesiniksulfaadi:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

Kuumutamise suhtes võib sulfaadid jagada kahte rühma. Ühed neist (näit. Na-, K-, Ba-soolad) ei lagune isegi 1000° t°-l, teised (näit. Cu-, Al-, Fe-soolad) lagunevad seevastu metalloksüüdiks ja $SO_3$-ks juba palju madalamatel temperatuuridel. Mõningaid kristallvett sisaldavaid $H_2SO_4$-soolasid nimetatakse sageli ka vitriolideks, näit. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — vaskvitriol, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — raudvitriol jne.

*Katse 39.* Sulfaadi ja vesiniksulfaadi moodustumine. Väikesele hulgale koonilises kolvis asuvale kangele KOH-lahusele lisandatakse segades lahjendatud $H_2SO_4$. Alguses eraldub võrdlemisi vähelahustuva kaaliumsulfaadi valge kristalne sade, mis $H_2SO_4$ edasisel lisandamisel uuesti lahustub, moodustades kergemini lahustuva vesiniksulfaadi:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$$

*Katse 40.* $SO_4''$ kvalitatiivne määramine. Et $BaSO_4$ on vees tegelikult lahustumatu, kasutatakse $Ba^{\cdot\cdot}$-ioone (harilikult $BaCl_2$ kujul) väga tundliku reaktiivina väävelhappele ja selle sooladele, s. t. $SO_4''$-ioonile. Viimase manulust on kerge ära tunda valgest kristalsest $BaSO_4$ sademest, mis on lahustumatu HCl-s (erinevalt sademeist, mida moodustab $Ba^{\cdot\cdot}$ mõnede teiste anioonidega).

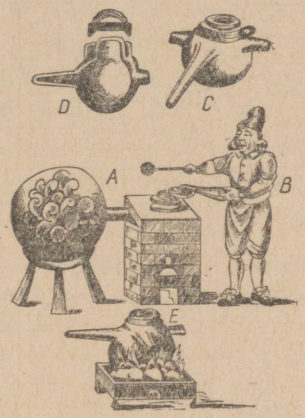
Klaasis olevale 100 ml veele lisatakse üks tilk lahjendatud $H_2SO_4$-lahust (või mõnda tema soola) ja manustatakse siis veidi $BaCl_2$-lahust. Kohe tekib valge hägu

ja seejärel sadestub $BaSO_4$ väga peente kristallikestena. See sade on HCl-s lahustumatu (ei lahustu viimase lisandamisel).

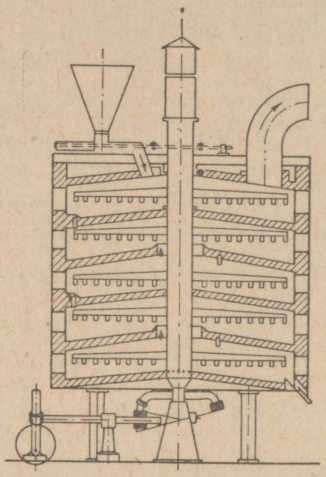
*Katse 41.* Vaskvitrioli lagunemine. Kuiva katseklaasi *A* raputatakse veidi peenestatud vaskvitrioli ja kinnitatakse siis klaas horisontaalasendis statiivi külge, ava suhtes väikese kallakuga allapoole. Ava alla teine kuiv katseklaas *B* asetatud, hakatakse vaskvitrioli kuumutama, alguses nõrgalt, pärastpoole tugevamini. Algul eraldub kristallvesi, hiljem algab lagunemisreaktsioon:

$$CuSO_4 = CuO + SO_3$$

Tulemusena tilgub katseklaasi *B* veidi moodustunud $H_2SO_4$, mida võib tõestada lakmusega ja reaktsiooni abil $BaCl_2$-ga. Katseklaasi *A* jääb järele must vaskoksüüd.




Joon. 149. $H_2SO_4$ saamine raudsulfaadist Glauber'i järgi (1648. a.).



Joon. 150. Herreshoff'i ahi $FeS_2$ põletamiseks.

32) Sel teel, et mõned $H_2SO_4$-soolad kuumutamisel lagunevad, saadigi $H_2SO_4$; seda meetodit kasutasid alkeemikud ja hiljem teisedki peaaegu kuni XVIII sajandi keskpaigani (vrd. joon. 149). Lähtematerjaliks oli looduslik FeS (või raudvitriol). Niiskes õhus oksüdeerus ta aegapidi kuni kolmevalentse raua aluseliseks väävelhapuks soolaks:

$$4FeS + 9O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

Viimane lagunes kuumutamisel, moodustades raudoksüüdi, $H_2SO_4$ ja $SO_3$:

$$2Fe(OH)SO_4 = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$$

Lahjendades destillatsiooniprodukti veega, saadi soovitava kangusega $H_2SO_4$.

Paljud $H_2SO_4$-soolad leiavad laialdast kasutamist tehnikas. Eriti palju aga leiab rakendamist $H_2SO_4$ ise, mis on üheks tähtsamaks tööstusproduktiks selle üldises mastaabis. Peale põhilise tähtsuse keemiatööstu-

ses leiab ta laialdast kasutamist maaõli-, metallurgia-, elektrotehnika-, tekstiiltööstuses jne. Veel enam tarvitatakse $H_2SO_4$ mineraalväetiste tootmisel. Suure tähtsuse omab ta ka sõjatööstuses, kus ta on üheks hädavajalisemaks aineks lõhkeainete valmistamisel.

Iga-aastane $H_2SO_4$ maailmatoodang on u. 15 miljonit tonni (arvestatult monohüdraadina), kusjuures esikohal seisab USA (6 milj. t). NSVL toodang oli 1936. a. 1200 tuhat t (1913. a. — 165 tuhat t).

$H_2SO_4$ tehnilise saamise meetodeist kasutatakse praegusel ajal kahte teineteisest oluliselt erinevat: pliikambri- (tema variant — tornimeetod) ja kontaktmeetodit. Põhiliseks lähteaineks on nii esimesel kui ka teisel juhul $SO_2$, mida saadakse väävli põletamisel õhus (USA-s) või väävlirikka mineraali — püriidi ($FeS_2$) särdamisel (enamikus Euroopa mais, sealhulgas ka NSVL-s). Tootmiseks võib eduga kasutada ka $SO_2$, mis sisaldub vase- ja tsingisulatamistehaste lüüt- ehk heitgaasides. USA-s saadakse viimase arvel 15% $H_2SO_4$ üldisest toodangust. Kuigi NSVL-s (peamiselt Uuralis) asuvad rikkalikud püriidilademed, on metallurgiliste tööstuste lüütgaaside täieliku kasutamise probleem NSV Liidule siiski esmajärgulise tähtsusega.

*Katse 42.* Püriidi särdamine. Kalakasendisse kinnitatud raskesti sulava toru kuulossa asetatakse mõningad püriidikristallid ja hakatakse siis kuulosa põletil kuumutama. Alumisest toru otsast tungib sisse õhk, ülemisest aga eraldub $SO_2$, mida on tunda lõhnast. Reaktsioon kulgeb võrrandi

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

kohaselt. Suurtes hulkades ja hea tõmbe puhul jatkab püriit, kuumutatud esialgselt kuni 350—400°-ni, põlemist iseseisvalt.

33) Püriidi särdamiseks kasutatakse väävelhappetehaseis harilikult Herreshoff'i ahju (joon. 150). Selline ahi kujutab endast vertikaalasendis silindrit, mis on horisontaalsete vaheseintega jaotatud mitmeiks üksteisega ühenduses olevaiks ruumikuiks, milledes igaühes segatakse põlev $FeS_2$ aeglaselt ringi malmsegajatega, mis on kinnitatud ühisele, seestpoolt õhuga jahutatavale võllile. Ruumikute võlvid ja segajad on ehitatud nõnda, et ülalt sisselastav $FeS_2$ käib läbi kõik ruumikud, mille järel põlemisjäänused (nn. särdam) ahjust välja heidetakse. Õhk tungib ahju altpoolt ja käib samuti läbi kõik ruumikud, kuid juba üles suunatult. Temperatuur tõuseb ahjus kuni 600—700°-ni.

Pliikambrimeetod töötati välja XVIII sajandi keskel. Tema nimetus tuletub sellest, et $H_2SO_4$ saamine viiakse läbi suurtes pliikambrites, kus $SO_2$ ja veeauru segu allub lämmastikoksüüdide ja õhuhapniku toimele. Kogu protsessi võib väljendada järgmiste reaktsioonidega:

I $\quad SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$

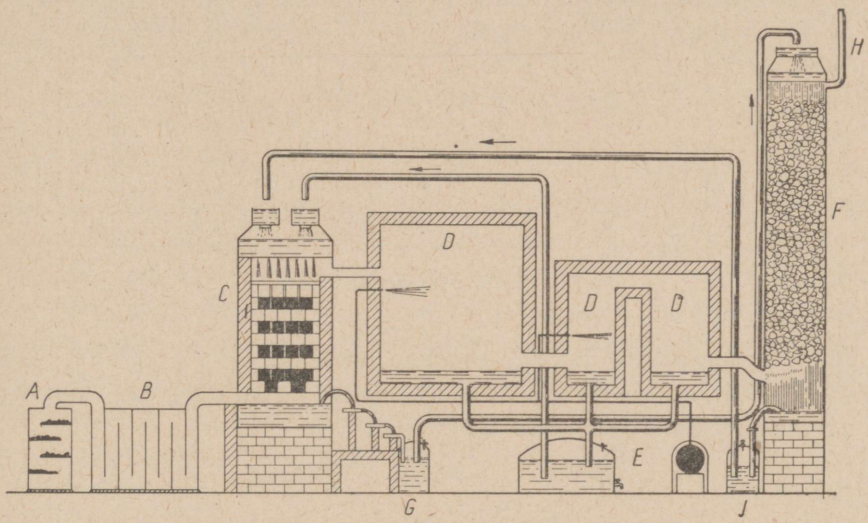
II $\quad 2NO + O_2 = 2NO_2$

Esimesest võrrandist nähtub, et oksüdeerijaks olev $NO_2$ redutseerub lõpuks NO-ks, viimane aga muutub õhuhapnikuga reageerides võrrandi II kohaselt uuesti $NO_2$-ks. Sel viisil etendab $NO_2$ hapniku ülekandja osa ja jääb ise lõpuks muutumatuks, s. t. ta on põhiolult $SO_2$ õhuhapnikuga oksüdeerimise reaktsiooni katalüsaatoriks.

Kambreis saadav hape sisaldab u. 60% $H_2SO_4$ ja väikesi hulki igasuguseid lisandeid, peamiselt Pb, As ja lämmastikoksüüde.

Tehniliselt enam viimistletud t o r n i m e e t o d erineb äsjavaadeldust peamiselt selle poolest, et protsess ei toimu mitte pliikambreis, vaid erilise ehitusega tornides. Sel viisil saadav hape sisaldab u. 75% $H_2SO_4$. Praegusel ajal on tornimeetod pliikambrimeetodi peaaegu täielikult välja tõrjunud.

34) Joonisel 151 on antud $H_2SO_4$ tootmine pliikambrimeetodiga. Püriidi särdamise ahjust *A* väljuv 300—400°-ni kuumutatud gaas (mis sisaldab u. 7% $SO_2$, 10% $O_2$ ja 83% $N_2$) läbib tolmupüüdja *B* ja suubub nn. Glover'i torni *C*. Viimane on seestpoolt

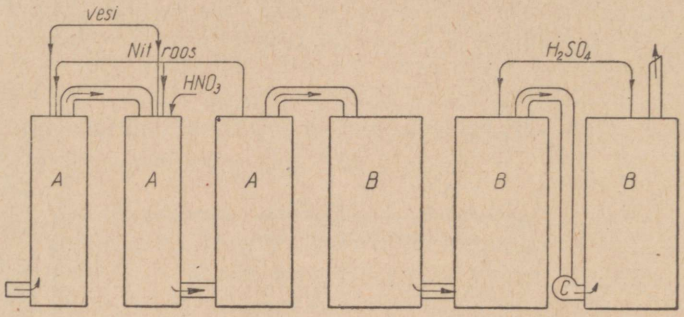



Joon. 151. Pliikambrimeetod $H_2SO_4$ saamiseks.

üleni kaetud happekindla šamotiga, mida mööda voolab ülalt alla lämmastikoksüüdide lahus kanges $H_2SO_4$-s (nn. „nitroos"). Gloveri tornis küllastub gaas nitroosist kuumutamisel eralduvate lämmastikoksüüdidega ja, jahtunud 60°-ni, siirdub kambrisse *D*, mis on seestpoolt kaetud pliiga. Teel sinna seguneb temaga eritorustikust juhitav veeaur. $H_2SO_4$ moodustumise reaktsioon, mis osaliselt (u. 20%) kulges juba Gloveri tornis, lõpeb kambreis tegelikult $SO_2$ peaaegu täieliku ärakasutamisega. Moodustunud $H_2SO_4$ väljub läbi torudesüsteemi *E*, kambrigaasid aga lastakse lämmastikoksüüdide eraldamise otstarbel läbida nn. Gay-Lussac'i torni *F*. See torn on täidetud koksitükkidega, mida mööda valgub alla külm kange (u. 77%) $H_2SO_4$, mida suruõhu abil vastu-

võtjast *G* üle pumbatakse. Kambrigaaside läbimisel koksikihist lahustuvad neis sisalduvad lämmastikoksüüdid $H_2SO_4$-s, moodustades nitroosi, jääkgaas (mis koosneb peamiselt vabast lämmastikust) aga lastakse läbi toru *H* õhku väljuda. Vastuvõtjast pumbatakse nitroos suruõhu abil Gloveri torni. Et kompenseerida oksüüdide mõnesugust kadu (näit. osaliselt kulgevate kõrvalreaktsioonide tõttu — redutseerumine $N_2O$-ks ja $N_2$-ks, samuti mittetäieliku absorbeerimise tagajärjel), juhitakse täienduseks Gloveri torni väikesed hulgad $HNO_3$.

35) Pliikambrimeetodist põhimõtteliselt mitte-erinev t o r n i m e e t o d $H_2SO_4$ saamiseks on skemaatiliselt esitatud joonisel 152. Püriidi särdamisel saadud gaasid läbivad peale tolmukambrist läbiminemist Gloveri tornid *A* ja seejärel Gay-Lussac'i tornid *B*. Esimesis toimub täielikult $SO_2$ oksüdeerumise protsess, teised absorbeerivad lämmastikoksüüde. Gaaside voolu tarvilikku kiirust reguleerib ventilaator *C*. Tornimeetodi põhilised paremused pliikambrimeetodiga võrreldes seisavad esimese meetodi suuremas tootmisvõimes (tänu sellele, et reaktsioonid kulgevad peamiselt v e d e l a s faasis) ja saadakse suurema kangusega hape.



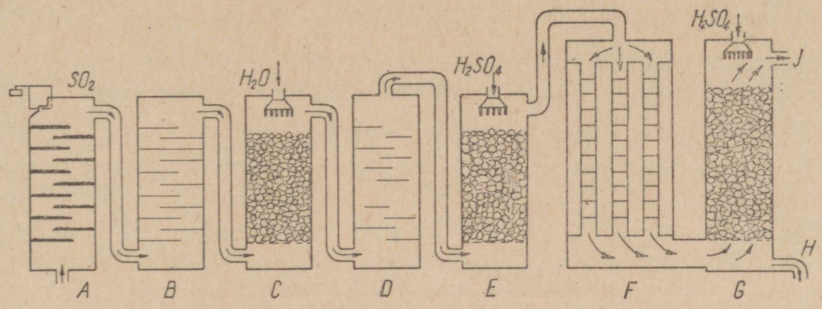

Joon. 152. Tornimeetodi skeem.

Teise praegusaegse $H_2SO_4$ saamise meetodi — k o n t a k t m e e t o d i — võttis tööstus omaks alles käesoleva sajandi alguses. Tema aluseks on juba eespool mainitud reaktsioon

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 46 \text{ kcal}$$

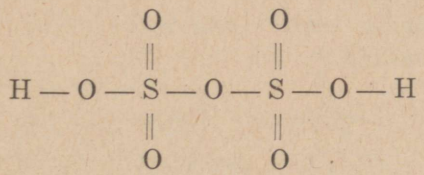
mis toimub katalüsaatori (näiteks plaatina) manulusel u. 400° t°-l ja kulgeb tegelikult peaaegu täielikult vasakult paremale. Kange $H_2SO_4$ absorbeerib moodustuva $SO_3$, mille järel tema lahus lahjendatakse tarviliku kontsentratsioonini. Tootmiskulud on kontaktmeetodil veidi suuremad kui pliikambrimeetodil, selle eest aga saadakse $H_2SO_4$ nii kange kui tahes ja väga puhtal kujul. See on tingitud püriidi särdamisel saadud gaaside hoolikast eelpuhastamisest, mis on tarvilik katalüsaatori katkematuks töötamiseks. Kontaktväävelhappe peamisiks tarvitajaiks on maaõlitööstus (mitmesuguste maaõlisaaduste puhastamiseks) ja igasugused keemiatööstused.

36) Väävelhappe tootmise protsess kontaktmeetodi järgi on skemaatiliselt kujutatud joonisel 153. Ahjus *A* moodustunud gaasid läbivad järjekorras tolmukambri *B* ja pesukambri *C*, erikambri arseenühenditest vabastamiseks *D* ja lõppeks kuivatustorni *E*. Kahjulikest lisandeist vabad ja kuivatatud gaasid astuvad kontakt-torni *F* ja sealt absorbeerimistorni *G*. Viimase alumisest osast *H* eraldub moodustunud $SO_3$-lahus väävelhappes, ülemisest *J* — lämmastik ja süsteemisse juhitud õhu hapniku kasutamata osa. Enamik kontakttehaseid töötab praegusel ajal mitte plaatinakontaktidega, vaid palju odavamate vanaadiumkatalüsaatoritega ($V_2O_5$, $Ag_3VO_4$), millede aktiivsus on $SO_3$ moodustumise reaktsioonide puhul samuti väga suur.




Joon. 153. Kontaktmeetod $H_2SO_4$ saamiseks.

$SO_3$-lahused $H_2SO_4$-s suitsevad õhus väävelhappeanhüdriidi aurude eraldumise tõttu. Seepärast nimetatakse lahustunud $SO_3$ sisaldavat $H_2SO_4$ „suitsvaks" (teisiti — „ooleumiks"). Et $H_2SO_4$ lahustab $SO_3$ igas vahekorras, mis on väljendatud valemiga $H_2SO_4 \cdot xSO_3$, võib ooleumi koostis olla mitmesugune (müügile lastakse teda harilikult 18—20% $SO_3$-sisaldusega). Kui $x = 1$, siis moodustuvad värvusetud püroväävelhappe ($H_2S_2O_7$) kristallid (sulamistäpp $+35^0$), millisele happele vastab järgmine struktuurvalem:



Püroväävelhape leiab kasutamist mitmesuguste orgaaniliste ainete, peamiselt värvide tootmisel. Veega reageerides läheb ta üle $H_2SO_4$-ks:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

37) Püroväävelhappesoolad (pürosulfaadid) saadakse vastava vesiniksulfaadi kuumutamisel; näiteks:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

Nad on värvusetud kristalsed ained, mis vees lahustudes kergesti tagasi lähevad vesiniksulfaatideks. Pürosulfaatide tugev kuumutamine viib neist $SO_3$ lõhmumiseni; näiteks:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

38) Pürovääveihappe klooranhüdriid ($S_2O_5Cl_2$) saadakse kõige lihtsamini $SO_3$ ja $SO_2Cl_2$ otsesel reageerimisel. Pürosulfurüülkloriid on värvusetu õlikas vedelik, erikaaluga 1,8, külmub —39° ja keeb 153° t°-l. Veega laguneb ta, andes $H_2SO_4$ ja HCl.

Kui kanget kaaliumvesiniksulfaadilahust elektrolüüsida, siis eraldub katoodil $H_2$ ja saadakse KOH, anoodil aga moodustub peroksüdivääveihape — $H_2S_2O_8$. Protsess kulgeb võrrandi järgi:

$$\text{katoodil } 2K^{\cdot} + 2H_2O + 2\ominus = 2KOH + H_2\uparrow$$
$$\text{anoodil } 2HSO_4' - 2\ominus = H_2S_2O_8$$

või üldiselt:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_8 + H_2\uparrow$$

Reaktsiooni tulemusena moodustuv kaaliumperoksüdisulfaat on vees võrdlemisi vähe lahustuv ja sadestub seetõttu värvusetute kristallidena. Peale tema on tuntud rida teisi peroksüdisulfaate, milledest enamik on harilikes tingimustes täiesti püsivad ja vees kergesti lahustuvad. Kõik peroksüdisulfaadid on tugevad oksüdeerijad ja neid tarvitatakse sellistena peamiselt keemilistes analüüsides. Võrdlemisi raskesti lahustuv ammooniumperoksüdisulfaat [$(NH_4)_2S_2O_8$] leiab kasutamist samuti ka fototehnikas.

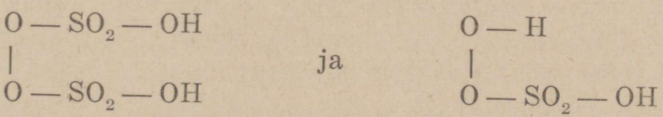
Vaba peroksüdivääveihape koosneb värvusetuist hügroskoopseist kristallidest, mis sulavad lagunedes 65° t°-l. Ta omab tugevaid oksüdeerivaid omadusi ja söestab puutumisel mitte ainult paberit, suhkrut jne., vaid ka parafiini.

$H_2S_2O_8$ ja $H_2O_2$ vastastikusel toimel moodustub võrrandi

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$$

kohaselt peroksümonovääveihape (Caro hape). Vabas olekus esineb see hape suurte värvuseta kristallidena, mis on väga hügroskoopsed ja sulavad 45° t°-l. $H_2SO_5$ osutub veel tugevamaks oksüdeerijaks kui $H_2S_2O_8$ ja tema toime paljudele orgaanilistele ainetele (näit. bensoolile) teostub plahvatusega. $H_2SO_5$-soolad on vähepüsivad. $H_2SO_5$ figureerib neis ühealuselise happena.

Mõlemad happed on vesiniküülihapendi derivaadid, nagu see nähtub järgnevaist struktuurvalemeist:



39) $H_2O_2$ saadakse neist kergesti, millist viisi kasutataksegi tehnikas. Selleks elektrolüüsitakse kanget $H_2SO_4$, kusjuures esialgu moodustuv peroksüdiväävelhape laguneb reaktsiooni

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

kohaselt. Seejärel laguneb ka Caro hape:

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

Moodustuv $H_2O_2$ destilleeritakse reaktsioonisegust vähendatud rõhu all. Et ülaltoodud reaktsioonidest on viimane tunduvalt pöörduv, siis moodustub $H_2O_2$ kangete lahuste ja kontsentreeritud $H_2SO_4$ segamisel uuesti $H_2SO_5$.

40) Peale peroksümono- ja peroksüdiväävelhapete on olemas samuti väävli ü l i h a p e n d i d. Vaiksel purgimisel $SO_2$ ja $O_2$ segule moodustub valge tahke aine, mis vastab valemile $SO_4$ (molekulkaal on määratud $H_2SO_4$ külmumistäpi alanemise järgi). $+3^0$ $t^0$-l sulab ta hapniku osalise eraldumisega ja läheb üle õlikaks vedelikuks, koostisega $S_2O_7$. Vee toimel laguneb $SO_4$ hapniku lõhmumisega vaid aeglaselt, kusjuures ei moodustu $H_2SO_5$ ega $H_2O_2$. $SO_4$ oksüdeerivad omadused (näit. viib ta kahevalentse Mn üle seitsmevalentseks) on omased, otsustades reaktsiooni kulgemise iseloomu järgi, mitte väävli peroksüüdile endale, vaid tema lagunemisel eralduvale atomaarsele hapnikule (Schwarz ja Achenbach, 1934. a.). Samuti võidakse lahuses $SO_4$ saada fluori toimel kontsentreeritud $H_2SO_4$-sse reaktsiooni

$$F_2 + H_2SO_4 = 2HF + SO_4$$

kohaselt.

41) Kõik väävli hapnikuhapete variatsioonid võidakse vormiliselt koondada kolme temale karakteersesse tüüpi järgmiste üldiste valemitega: a) $H_2SO_x$, kus $x = 2—5$, b) $H_2S_2O_x$, kus $x = 3—8$, ja c) $H_2S_xO_6$, kus $x = 2—6$. Kuigi mõnda neist pole vabas olekus eraldatud, on nende vastavad soolad hästi tuntud. Välja arvatud $H_2SO_5$, on kõik kõnealused happed kahealuselised.

§ 2. **Väävli ringkäik looduses.** Kõigist mitmekesistest väävli anorgaaniliste ühendite tüüpidest, mida me võime saada laboratooriumides ja tehaseis, on ainult vähesed sobivad mõnevõrra kestvamale eksisteerimisele looduslikes tingimustes. Sulfiidide ja sulfaatide hiiglasuurte hulkade kõrval leidub ainult võrdlemisi harvadel juhtudel eheda väävli lademeid ja ainult ajutiste ja juhuslikkude moodustistena $H_2S$ ja $SO_2$. Seega on väävli anorgaanilisel keemial maakoores ja tema pinnal praegusel ajal tegu peamiselt kolme tüüpi ühenditega; need on: $H_2S$, $H_2SO_4$ (kaasa arvatud nende soolad) ja osaliselt vaba S.

Nähtavasti olid väävli keemilised suhted kaugel geoloogilisel ajajärgul, kui toimus maakera koore moodustumine, palju lihtsamad. Siis valitsenud tingimused — kõrge temperatuur ja atmosfääri suur redutseerivate gaaside sisaldus ($H_2$, CO, metallide aurud) — soodustasid ainult ühte kindlat tüüpi väävliühendite moodustumist, ja nimelt tema liitumisproduktide tekkimist metallidega otsesel teel. Selle tulemusena oli väävel või peaaegu kõik väävel seotud *sulfiididena*, kuni ilmus maapinnale vesi vedelas faasis.

Maapinna lähedal asetsevatele sulfiididele mõjusid vesi ja $CO_2$, millede toimel moodustusid süsihappesoolad ja eraldus $H_2S$; näiteks:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Sel viisil moodustunud $H_2S$ võime käsitada nähtavasti kui väävli edasiste keemiliste muutuste põhilist lähteainet maakera pinnal.

Nagu eelnenust teada, oksüdeerub $H_2S$ kergesti, eraldades väävlit. See protsess toimub ka otseselt õhus, aga veel kiiremini eriliste bakterite (nn. *väävlibakterite*) toimel, kes saavad endile eluks tarviliku energia eksotermiliselt kulgevast reaktsioonist:

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

Eralduv väävel koguneb tagavarana väävlibakterite kehasse, kusjuures väävlisisaldus võib neis tõusta kuni 95%-ni nende üldkaalust. Soodustades nii loomadele kui ka taimedele kahjuliku $H_2S$ ülikiiret hävitamist, etendavad väävlibakterid elusas looduses tähtsat positiivset osa.

Õhuhapniku toime (otsene või bakteriaalne) on põhiline looduslik protsess, mis viib $H_2S$ hapendumisele. Teist tüüpi reaktsioon toimub ainult vulkaanigaasides, kus mõnikord eralduv $H_2S$ reageerib samaaegselt eralduva $SO_2$-ga skeemi

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

kohaselt. Saadava vaba väävli edasine saatus on mitmesugune, olenevalt temaga kokkupuutuva hapniku liia olemasolust või puudumisest. Viimane olukord on olemas näiteks siis, kui $H_2S$ eraldub antud maapinna-osas pidevalt ja tunduvates kontsentratsioonides. Et pidevalt kogunev väävel on tema manulusega kaitstud edasise hapendumise eest, moodustuvadki resultaadina enam või vähem paksud väävlilademed.

Niiske õhu hapniku liia toimel viiakse väävel pikapeale üle väävelhappeks vastavalt skeemile:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

Sellesama eksotermilise reaktsiooni järgi oksüdeerub ka väävlibakterite organismi kogunenud väävel, kui need organismid satuvad $H_2S$-vabasse keskkonda.

Vaba $H_2SO_4$ esineb looduses äärmiselt harva. Harilikult reageerib ta keemiliselt kohe pärast enda moodustumist mitmesuguste maapinnas või vees leiduvate sooladega (peamiselt karbonaatidega) ja lagundab neid; näiteks

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Suur osa siin moodustuvaist sulfaatidest kandub jõgede kaudu merre, koguneb seal ja moodustab mere kuivamisel suured mitmesuguste sulfaatmineraalide (peamiselt kipsi — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) lademed.

1) Väävli oksüdeerumisel õhus peaks moodustuma esialgu $H_2SO_3$. Kuid looduslikes tingimustes moodustub alati eranditult $H_2SO_4$. See näiv vasturääkivus on seletatav sellega, et kahest teineteisele järgnevast reaktsioonist:

$$2S + 2O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_3$$

ja

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

kulgeb teine märksa kiiremini esimesest. Seetõttu ei kogunegi vaheprodukti ($H_2SO_3$), vaid see tarvitatakse kohe ära tema moodustumise määral.

Vastukaaluks senini vaadeldud oksüdatsiooniprotsessidele teostuvad looduses ka reduktsiooniprotsessid, mis viivad tagasi $H_2SO_4$ üleminekule $H_2S$-ks.

Merede kuivamisel moodustunud sulfaatide lademed satuvad maapinnal toimuvate geoloogiliste muutuste tagajärjel osaliselt sügavamaisse maapinna kihtidesse. Siin reageerivad nad kõrgendatud temperatuuride toimel sadestumisel kaasakistud orgaaniliste ainetega; näiteks (lihtsaima orgaanilise ainena võetud metaan):

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2H_2O$$

ja seejärel

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

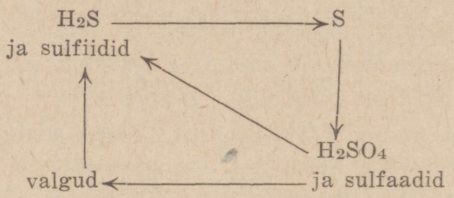
Moodustuv $H_2S$ tungib maapinnale kas otse gaasilises olekus või esmalt lahustununa maa-alustes vetes. Sellised väävelvesiniku- („väävli-") allikad asuvad Pjatigorskis, Matsestis, Tbilisis jne. Neid kasutatakse laialt arstiteaduses mitmesuguste haiguste (nahahaiguste, reuma, süüfilise jne.) ravimisel.

Oma kemismilt analoogilised, kuid bakterite toimel kulgevad reduktsiooniprotsessid esinevad samuti neil juhtudel, kui orgaaniliste ainete lagunemine toimub veekihi all, mis sisaldab lahustunud sulfaate. Selline tingimuste kombinatsioon esineb osaliselt Mustas meres, mille põhjast

selle tõttu alaliselt eraldub $H_2S$. Ülemistesse veekihtidesse ei jõua ta aga tungida, sest u. 180 m sügavusel kohtub ta ülalt alla tungiva hapnikuga ja oksüdeerub sellel sügavusastmel elavate väävlibakterite kaasabil.

Teissuguse redutseeriva tee käivad läbi sulfaadid, mis on maapinda peatuma jäänud. Kui taimed on neid soolasid enestesse imenud, siis teevad need taimede organismides läbi keerulised keemilised muutused, millede tulemusena väävlit sisaldavad valkained välja töötatakse. Valkaineid omandavad osaliselt rohusööjad ja viimaseilt lihasööjad loomad. Nii looma- kui ka taimeorganismide suremisel lagunevad nende valgud, kusjuures neis sisalduv väävel eraldub $H_2S$-na, mis sel teel uuesti ringkäiku viiakse.

Tervet eespool-vaadeldud tsüklit väävli muutumiste kohta looduses võiks kujutada järgneva skeemiga:




Kuigi oksüdatsiooniprotsesside kõrval looduses kulgevad ka redukt-siooniprotsessid, ei kompenseeri viimased siiski täielikult esimesi, sest et õhu ja vee vastastikusel toimimisel oksüdeeruvad pidevalt üha uued väävliühendite hulgad. See mõlema loodusliku protsessi mitte-ekvivalentsus süveneb ka veel selle tagajärjel, et inimene oma teadliku tegevusega siirutab alatasa looduslikke sulfiidühendeid sulfaatideks. Tõepoolest, nii $H_2SO_4$ tootmisel, metallide väljasulatamisel väävlimaakidest kui ka muudel eheda väävli kasutamise mooduseil on loodusele tagasiantavateks lõpp-produktideks alati kas $H_2SO_4$ või selle soolad.

Sel viisil osutub väävli ringkäik looduses mitte ainult lihtsalt ringkäiguks, vaid ta kujutab endast ühtlasi kindlat järk-järgulist protsessi, mis areneb väävli aeglase ülemineku suunas endistes tingimustes enam püsivaist sulfiididest nüüdisaegseis tingimustes enam püsivaiks sulfaatideks.

§ 3. **Katalüüs.** Nagu nähtub §-st 1, põhinevad keemiatööstuse tähtsama saaduse — väävelhappe — tootmise mõlemad tehnilised meetodid katalüütilistel protsessidel. Praegusel ajal on need protsessid omandanud sedavõrd olulise tähtsuse, et nende kulgemise kemismi vaatlemisel on tarvilik veidi üksikasjalisemalt peatuda.

Kuigi „kõrvaliste“ ainete mõju keemiliste protsesside kulgemisel täheldati juba XVIII sajandil, antakse üldistav kujutlus katalüüsist esimest korda alles Berzeliuse keemia-õpperaamatus (1835. a.). „Katalüsaatori“ mõiste määrang on sest ajast peale vähe muutunud ja teda võib esitada juba eespool formuleeritud (II, § 3) kujul: katalüsaatoriks nimetatakse ainet, mis muudab reaktsiooni kiirust, jäädes ise seejuures keemiliselt muutumatuks.

1) Nagu nähtub määrangust, on katalüsaatori toime vormilisest küljest analoogiline temperatuuri kõrgendusele, — nii ühel kui teisel juhul võib täheldada reaktsiooni kiiruse suurenemist. Kuid oma olemuselt on nende mõlemate kiirendavate mõjude vahel sügav põhimõtteline erinevus. Kuna temperatuuri kõrgendamine nõuab süsteemile väljastpoolt energia juurdeviimist, ei ole katalüsaator suuteline mingit energiahulka süsteemile juurde lisama (sest vastasel korral ei jääks ta peale reaktsiooni muutumatuks). Seega on reaktsiooni kiirenemine kuumutamise abil möödapääsmatult seotud tasakaalu nihkumisega süsteemis (Le Chatelier' printsiibi alusel), kuna katalüsaatori toimel kiireneb süsteemi tasakaalsuse saavutamine, antud tingimustele vastav tasakaalsus ise jääb aga muutumatuks. Esitatust järgneb, et katalüsaatori kasutamine on eriti otstarbekas neil juhtudel, kui on soovitav kiirendada tasakaalu saavutamist võimalikult madalatel temperatuuridel.

Kõik katalüütilised protsessid võib nende mitmekesisusest hoolimata liigitada kahte üldisse rühma: homogeenne (ühtlik) ja heterogeenne (mitteühtlik) katalüüs. Esimesel juhul kuuluvad nii reageerivad ained kui ka katalüsaator ise ühte ja samasse faasi, teisel juhul — erinevaisse. Kui näiteks kogu süsteem on gaasiline või kujutab endast vedelikku, siis on tegemist homogeense katalüüsiga. Siia kuulub eriti $H_2SO_4$ saamine pliikambrimeetodil. Seevastu on kontaktmeetod näide heterogeensest katalüüsist, sest siin kiirendab tahke katalüsaator gaasiliste ainete vahel toimuvat reaktsiooni.

Homogeense katalüüsi kemismi seletatakse harilikult lähtudes vahepealsete ühendite teooriast. Vastavalt sellele teooriale võivad iseendast aeglaselt kulgevad reaktsioonid

$$A + B = AB \quad \text{või} \quad CD = C + D$$

tunduvalt kiireneda, kui neid juhtida nii-öelda „kaudsel“ teel, reageerivate ainete ja katalüsaatori reaktsioonivõimelisemate vahepealsete ühendite kaudu. Märkides katalüsaatori K-ga, saame eelmainitud protsessidele järgmised näitlikud skeemid:

$$\text{I} \quad A + K = AK \qquad\qquad CD + K = CDK$$

$$\text{või}$$

$$\text{II} \quad AK + B = AB + K \qquad\qquad CDK = C + D + K$$

Nagu neist skeemidest nähtub, eraldub katalüsaator peale reaktsiooni keemiliselt muutumatus seisus. Paljudel homogeense katalüüsi juhtudel on reageerivate ainete ja katalüsaatori vahepealsete ühendite olemasolu eksperimentaalselt tõestatud.

Lihtsamaks vahepealsete ühendite teooriat illustreerivaks näiteks oleks $H_2SO_4$ tootmine pliikambrimeetodil, mille jaoks on meil:

aeglaselt kulgev protsess:

$$O_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 \qquad (A + B = AB)$$

kiiresti kulgevad protsessid:

$$\text{I} \quad O_2 + 2NO = 2NO_2 \qquad (A + K = AK)$$

$$\text{II} \quad 2NO_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + 2NO \qquad (AK + B = AB + K)$$

Homogeenne katalüüs etendab suurt osa peale keemia veel bioloogias. Loomade ja taimede organismides leiduvad nn. e n s ü ü m i d — komplitseeritud ehitusega orgaanilised ained, mis etendavad mitmesuguste eluprotsesside puhul katalüsaatori osa. Need ensüümid on oma tegevuses väga piirsalt s p e t s i i f i l i s e d, sest igaüks neist kiirendab ainult ühte kindlat protsessi, mitte mõjudes teistele. Selles suhtes ületavad ensüümid tunduvalt anorgaanilisi katalüsaatoreid, mis enamikul juhtudel võivad kiirendada rida kemismilt sarnaseid reaktsioone.

***Katse 43.*** H o m o g e e n n e k a t a l ü ü s. Lahjendatud $KMnO_4$-lahuse reduktsioon toimub vesinikuga *in statu nascendi* ($Zn + H_2SO_4$) aeglaselt, sest kiirus, mille vältel H aatomid ühinevad $H_2$ molekuliks, on palju suurem kui nende reaktsioon permanganaadiga. Tunduvalt kiiremini kulgeb nitraatide reduktsioon atomaarse vesinikuga. Et seejuures moodustuv nitrit $KMnO_4$ toimel kohe oksüdeerub nitraadiks, siis kiirendab viimase manulus märgatavalt $KMnO_4$ reduktsiooni atomaarse vesinikuga. Üldiselt oleks:

aeglaselt kulgev protsess:

$$10H + 2MnO_4' + 6H^{\cdot} \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O$$

kiiresti kulgevad protsessid:

$$10H + 5NO_3' \rightarrow 5NO_2' + 5H_2O$$

$$5NO_2' + 2MnO_4' + 6H^{\cdot} \rightarrow 5NO_3' + 2Mn^{\cdot\cdot} + 3H_2O$$

Seega etendab antud juhul nitraat tüübilise homogeense katalüsaatori osa.

Katseklaasi, mis on pooleni täidetud 30%-lise $H_2SO_4$-ga, lisatakse 3 tilka 1/10 *n* $KMnO_4$ ja jaotatakse vedelik peale segamist kolmeks võrdseks osaks. Esimesse katseklaasi lisatakse 1 tilk 1/10 *n* $KNO_3$-lahust, seejärel visatakse esimesse ja teise katseklaasi ühesuurune tsingitükike, kuna kolmas klaas jäetakse võrdlemiseks. Reduktsiooni tõttu toimub permanganaadilahuse valastumine esimeses (nitraadiga) katse-

klaasis u. 5 minuti järel, teises — alles 10—15 minuti järel. Kui 1/10 *n* $KNO_3$-lahuse asemel kasutada normaalset, toimub vedeliku valastumine juba 1—2 minuti järel.

2) Mõningail juhtudel aeglustuvad homogeenses süsteemis kulgevad reaktsioonid kõrvaliste ainete juurdelisamisel. Säärastele nähtustele antakse mõnikord koondav nimetus „negatiivne katalüüs", mille sagedamini esinevaks juhuks on „antioksüdeeriv katalüüs", mida on eespool juba puudutatud, kui oli käsitlemisel $H_2SO_3$ ja tema soolade oksüdatsioon õhuhapniku toimel. Teiseks heaks „negatiivse katalüüsi" näiteks võiks olla hapniku jälgede tugevasti aeglustav mõju vesiniku ja kloori ühinemise reaktsioonile valguse toimel.

„Negatiivse katalüüsi" mitmesuguste juhtude tundmaõppimine näitab, et „negatiivse katalüüsi" osa seisab üheaegselt koosolevate positiivsete katalüsaatorite mõju hävitamises (neid keemiliselt sidudes või neile adsorbeerudes) või reageerivate ainete aktiivsemate osade üleviimises mitteaktiivsesse olekusse (desaktiveerimine), et sel teel protsessi kiiret kulgemist ära hoida. Viimane toimub eriti ahelreaktsioonide puhul (VIII, § 1, 15), kus „negatiivse katalüsaatori" toime viib ahela katkemiseni keemilise reageerimise teel ainetega, mis osa võtavad protsessi arenemisest.

Neil juhtudel, kui mingi aine hävitab (või nõrgendab) positiivse katalüsaatori mõju, nimetatakse seda ainet harilikult vastava katalüsaatori „mürgiks". Teisest küljest on hulga reaktsioonidega tõestatud, et desaktiveerimisel ja ahela katkemisel teeb „negatiivne katalüsaator" ise läbi vastava muutuse (antioksüdeeriva katalüsaatori puhul — oksüdeerub), s. t. ta ei jää pärast reaktsiooni keemiliselt mitte muutumatuks. Sellest järgneb, et termin „negatiivne katalüüs" ei vasta (vähemalt paljudel juhtudel) mitte täiesti täpselt eelnenud katalüsaatori üldisele määrangule.

Heterogeense katalüüsi kemismis etendab tähtsaimat osa adsorptsioon. Sellest tingituna moodustub katalüsaatori pinnal reageerivate osakeste kontsentratsiooni suurenemine, mis juba iseenesest kiirendab reaktsiooni kulgemist. Võrratult tähtsamaks teguriks on aga adsorbeeritud molekulide keemilise aktiivsuse tõus võrreldes nende hariliku olekuga. Viimane, nagu ka adsorptsioon ise, on tingitud katalüsaatori välise välja mõjust (vrd. joon. 138) ja ilmutab end reageerivate osakeste „edukate" kokkupõrgete arvu tunduvas suurenemises. Selle tulemusena suureneb vastavalt ka reaktsiooni kulgemise kiirus.

Katalüsaatori spetsiifiline mõju avaldub heterogeense katalüüsi puhul mitte vähem teravalt kui homogeense puhul. Seetõttu on tema valik üheks või teiseks antud reaktsiooniks tunduvalt raskendatud. Harilikult tuleb valikut teostada mitmesuguste ainete arvukate proovide näol, sest katalüsaatori valiku kohta ei ole üldisi teoreetilisi juhtnööre senini olemas.

***Katse 44.*** Heterogeenne katalüüs. $SO_2$-ga täidetud kolb asetatakse tõmbekapis 1—2 minutiks kallakasendisse (kael paralleelselt tõmbekapi põrandaga). Seejuures voolab osa $SO_2$ kolvist välja ja asendub õhuga. Pärast kolvi sulgemist korgiga pööratakse kolb segamise otstarbel mõned korrad põhjaga ülespoole. Põletil

kuumutatakse nüüd tükk platineeritud asbesti (kinnitatult pikale raudtraadile) ja pistetakse kiiresti kolbi. Katalüsaatori ümber moodustub kohe $SO_3$ valge suits.

3) Reaktsioonide kiirenemine katalüüsi puhul on energeetilisest seisukohast vaadatuna tingitud nende kulgemiseks tarviliku aktiveerimisenergia alanemisest (IV, § 3, 6). See alanemine ise toimub katalüsaatori tungivälja tegevuse tagajärjel, mille tulemusena reageerivate osakeste sisemine struktuur kaldub oma püsivamast asendist kõrvale. Seetõttu saavutatakse katalüüsitava reaktsiooni kulgemiseks tarvilik osakeste aktiveerimise aste märksa väiksema energiakuluga, kui seda vajaks sama reaktsiooni kulgemine katalüsaatori puudumisel. Et käsikäes aktiveerimisenergia alanemisega kasvab kiiresti reaktsioonivõimeliste osakeste arv, suureneb vastavalt ka reaktsiooni kiirus.

4) Mitmesuguste tegurite mõju jälgimiseks katalüütiliste protsesside kulgemisel vaatame pisut lähemalt etüülalkoholi ($C_2H_5OH$) lagunemist. Selle mitmeist võimalikest viisidest on iseloomustavamad järgmised: a) molekuli osast vee eraldumine (*dehüdratatsioon*) etüleeni ($C_2H_4$) moodustumisega ja b) molekuli osast vesiniku eraldumine (*dehüdrogenisatsioon*) atseetaldehüüdi ($C_2H_4O$) moodustumisega. Neid reaktsioone kujutavad võrrandid:

$$\text{I} \quad C_2H_6O = H_2O + C_2H_4$$
$$\text{II} \quad C_2H_6O = H_2 + C_2H_4O$$

Kui juhtida etüülalkoholi aure läbi 700°-ni kuumutatud klaastoru, siis kulgevad mõlemad reaktsioonid *paralleelselt*, kusjuures u. 20% $C_2H_6O$ laguneb esimese ja u. 80% teise võrrandi järgi.

Katalüsaatori sisseviimisel võib lagunemistemperatuuri tunduvalt alandada. Nii kulgeb lagunemine näiteks peenestatud Ni või Cu manulusel kiiresti juba 300° t°-l. Tegelikult eriti tähtis ja katalüsaatori spetsiifilisele toimele iseloomustav on asjaolu, et nende üksikud esindajad mõjuvad *erinevais* astmeis igale võimalikule paralleelreaktsioonile. Nii kiirendab Ni kõnealusel juhul märgatavalt ainult esimest, Cu ainult teist reaktsiooni. Seepärast kulgeb etüülalkoholi lagunemine Ni mõjul 300° t°-l tegelikult täiesti etüleeni ja vee moodustumisega, ent Cu mõjul *samadel välistel tingimustel* — tegelikult täies ulatuses atseetaldehüüdi ja vesiniku moodustumisega. Valides vastavalt teisi sobivaid katalüsaatoreid, võib sundida mõlemaid reaktsioone kulgema kiiruste ühe või teise korrelatsiooniga. Nii kiirenevad näiteks BeO mõjul mõlemad lagunemissuunad ligikaudu samal määral, $TiO_2$ mõjul kulgeb protsess $^2/_3$ esimese ja $^1/_3$ teise tüübi järgi, $UO_2$ mõjul — $^1/_4$ esimese ja $^3/_4$ teise tüübi järgi jne.

Mitmesuguste katalüsaatorite kiirendav mõju ise hakkab avalduma mitmesugustel *temperatuuridel*. Näiteks tuleb etüülalkoholi dehüdrogeenimisel Cu katalüütiline mõju ilmsiks 200° t°-l, kuna Cu asendamisel Fe-ga algab reaktsioon alles 450° t°-l. Sageli toovad juba võrdlemisi väikesed temperatuuri muudatused endaga kaasa protsessi *iseloomu* olulise muutuse isegi ühe ja sama katalüsaatori puhul. Nii kulgeb käsitletav reaktsioon tsingitolmuga 550° t°-l esimese tüübi kohaselt, 650° t°-l aga teise järgi. Üldse on igale katalüsaatorile ühe või teise antud reaktsiooni puhul omane soodsaim (*optimaalne*) mõjumistemperatuur.

Mõnedel juhtudel oleneb katalüütilise aktiivsuse avaldumine tunduvalt r õ h u s t, mille all kulgeb protsess. Nii kulgeb $C_2H_5OH$ dehüdrogeenimine $Al_2O_3$ kui katalüsaatori manulusel hariliku rõhu puhul alates u. 300°-sest temperatuurist, kõrgendatud rõhul aga — alles kõrgematel temperatuuridel. Real teistel juhtudel jälle tugevdab rõhu kõrgenemine katalüsaatori mõju.

Lõpuks etendab katalüütilistes protsessides hiiglasuurt (võiks öelda — põhilist) osa katalüsaatori eeltöötlemine või tema v a l m i s t a m i s m e e t o d. Tavaliselt võib kõrget katalüütilist aktiivsust täheldada ainult katalüsaatori pinna koheda ja ebapüsiva struktuuri kui ka pinna küllaldase suuruse puhul. Seoses sellega valmistatakse oksüüdide tüüpi katalüsaatoreid harilikult vastavalt hüdraatide veevabaks muutmise teel või lagundades nitraate, metallkatalüsaatoreid — vastavate oksüüdide redutseerimisel vesinikuga. Kõigil sellistel juhtudel saadakse katalüsaator nimelt kohedas ning ebapüsivas olekus (sest tema osakeste asetus vastab mitte tema enda, vaid tema lähteühendi püsivustingimustele). Teisest küljest püütakse katalüsaatori valmistamist teostada võimalikult madalal temperatuuril, selleks, et mitte anda moodustuvatele osakestele võimalust ümber grupeeruda püsivamaiks vormideks. Kui anda viimasele protsessile toimumisvõimalus, kaob harilikult aktiivsus. Nii on näiteks alumiiniumoksüüd ($Al_2O_3$), mis on saadud võimalikult madalatel temperatuuridel oma hüdraadi kuivatamise teel, suurepäraseks katalüsaatoriks $C_2H_5OH$ dehüdratiseerimise puhul, kuna ta aga peale kuumutamist üle 400° täiesti lakkab tegutsemast. Samuti on suhteliselt vähem püsivate kuubiliste kristallidena eraldatud $Fe_2O_3$ katalüütiliselt aktiivne, kui ta aga ümber grupeerida püsivamaiks romboeedreiks, siis kaob aktiivsus. Erijuhtudel viib katalüsaatori kuumutamine tema toime iseloomu enese muutumisele. Näiteks lagundab madalatel temperatuuridel kipsist veevabaks muutmise teel saadud $CaSO_4$ $C_2H_5OH$-d, moodustades 94% $C_2H_4$ ja 6% $H_2$, kuna aga punaseni eelkuumendatuna annab seesama $CaSO_4$ gaasi, mis sisaldab juba üle 80% vesinikku.

5) Iga töötava katalüsaatori pinna lähedal asuvad alati nii lähteained kui ka reaktsiooniproduktid. Seepärast asuvad temal igal antud momendil nii ühed kui ka teised — adsorbeeritud kujul. Kui reaktsiooniproduktid adsorbeeruvad mitte väga kindlalt, siis tõrjutakse nad lähteainete pideva juurdevooluga katalüsaatori pinnalt ära ja seetõttu ei kaota pind oma aktiivsust. Seevastu on ka võrdlemisi hea katalüsaator reaktsiooniproduktide kindla adsorbeerimise puhul tegelikult kõlbmatu, sest tema aktiivsus kahaneb kiiresti, — katalüsaator, nagu öeldakse, m ü r g i s t u b reaktsiooniproduktidest.

K a t a l ü ü t i l i s t e m ü r k i d e n a esinevad väga sageli ka mitte reaktsiooniproduktid ise, vaid lähteainete mitmesugused lisandid. Nende toime seisab omasoodu jälle osa pinna kinnikatmises, viimasele kindlalt adsorbeerudes või sellega keemiliselt reageerides. Nagu katalüsaatorid, nii toimivad katalüütilised mürgidki küllalt spetsiifiliselt, mürgistades ühtesid pindu ja mitte toimides teistesse. Eriti plaatina jaoks on sellisteks mürkideks HCN, $H_2S$, Pb, As-, Se-, Te-ühendid, Hg-soolad jne. On huvitav, et Se ja Te, mis $H_2SO_4$ saamisel kontaktprotsessi teel plaatina katalüsaatorit mürgistavad, võivad elementaarses olekus ise sama protsessi headeks katalüsaatoriteks olla.

Sageli mõjuvad katalüütilised mürgid märgatavalt hoopis väikestegi hulkadena. Nii aeglustub $H_2O_2$ lagunemine kolloidse plaatina toimel umbes kahekordselt juba siis, kui lisatakse nii vähe HCN, et selle kontsentratsioon vastab ainult 1 g sisaldusele 1 miljonis liitris vees.

Eriti huvitav on asjaolu, et kui toimida katalüsaatorisse väga väikese „mürgi"-hulgaga, õnnestub teda mõnikord mürgistada ühe reaktsiooni suhtes, kuna teine endise kiirusega edasi kulgeb. Selline *osaline mürgistumine* omandab aja jooksul tõenäoliselt suure praktilise tähtsuse, sest ta võimaldab katalüsaatori spetsiifilist toimet teadlikult suurendada ja tema rakendamissfääri mitmekesistada.

6) Katalüsaatorite mürgistuskatsete tulemustele rajatud ligikaudsed kokkuvõtted näitavad, et katalüütiline aktiivsus muutub sageli peaaegu nulliks, kuigi tarvitatud mürgist jatkub ainult tähtsusetu pinnaosa katmiseks. See sunnib oletama pinna *ebaühtlikkust* ja temal asuvate eriliste *aktiivsete tsentrumite* olemasolu, milledel ainuüksi kulgebki katalüütiline protsess. Säärase kujutluse kasuks kõneleb ka see asjaolu, et esimeste adsorbeeritud hulkade puhul (näit. hapnik söel) on adsorptsioonisoojus alati märksa suurem kui järgmiste puhul. Katalüseerivate pindade ebaühtlikkuse oletus on täielikult kooskõlas ka katalüsaatorite osalise mürgistumise nähtusega.

Aktiivsete punktide suhe mitteaktiivsetega väljendub nähtavasti nagu 1 mõne sajaga ja isegi mõne tuhandega. Mis puutub aktiivsete tsentrumite iseloomusse enesesse, siis võivad selliseiks kõige tõenäosemalt olla mitmesugused teravad pinna kühmud, kristallide praod, kahe tahke faasi kokkupuutekohad katalüsaatori põhiaine ja temas leiduvate lisandite vahel. Viimane seik järeldub asjaolust, et paljudel juhtudel on kahe katalüsaatori *segu* katalüütiline toime märksa suurem kui nende kahe mõju summa eraldi. On ilmne, et säärases *segatud* katalüsaatoris moodustuvad täiendavad aktiivsed tsentrumid just kahe tahke faasi kokkupuutepunktides.

7) Veel huvitavam toime on nn. *aktivaatoritel* — aineil, mis iseseisvalt ei mõju antud reaktsioonile, kuid kiirendavad seda tugevasti, olles segatud väikestes hulkades põhilisele katalüsaatorile. Nähtavasti seisab ka siin asi kahe tahke faasi kokkupuutekohtades, uute aktiivsete tsentrumite moodustumises. Aktivaatorite toime on niisamuti spetsiifiline kui katalüsaatorite mürkidelgi. Eriti kasutatakse plaatinast katalüsaatorite puhul aktivaatoritena sageli Fe, Al ja $SiO_2$.

8) Suurimaks raskuseks teoreetilisel arutlemisel on katalüsaatori *spetsiifilise* toime probleem. Seni me veel ei tea, missugused omadused tingivad katalüsaatori kõlblikkuse üheks või teiseks reaktsiooniks. Näiteks on headeks katalüsaatoriteks $H_2SO_4$ saamisel plaatina kõrval veel nn. püriidisärdam (püriidi särdamisel saadud jääk, s. o. $Fe_2O_3$ ühes CuO lisandiga) ja hõbevanadaat ($Ag_3VO_4$). Esimene neist on metall, teine — oksüüdide segu, kolmas — sool. Näib, nagu poleks nende vahel midagi ühist. Kuid nad kõik kiirendavad ühte ja sama protsessi, järelikult on aktiivsete tsentrumite tegevuse iseloomus siiski sarnasus olemas. Millest see on tingitud, jääb siiski ebaselgeks.

9) Veel keerulisemaks muutub probleem, kui minna üle katalüsaatorite vaatlemisele, mis kiirendavad üheaegselt kahe (või rohkema) reaktsiooni kulgemist. Aktiivsete tsentrumite iseloomu kõrval etendab siin suurt osa nende *asetus* pinnal. Et aktiivne katalüsaator koosneb harilikult kohedast massist, mis ei formeeru kindlasse suurekristallilisse struktuuri, on ka tema pinna tundmaõppimine seotud suurte, seni alles ületamatute raskustega.

Ülaltoodust nähtub, et ainult siis, kui on detailselt selgitatud pinna toime iseloom olenevalt tema topograafiast, võib arvestada katalüütiliste nähtuste valdamist sedavõrd, et osutub võimalikuks teadlik ja süstemaatiline katalüsaatori valik ühtede või teiste praktiliselt tähtsate protsesside ratsionaalsemaks läbiviimiseks.

10) Kuigi homogeense ja heterogeense katalüüsi kemismi selgitamiseks kasutatakse harilikult mitmesuguseid kujutlusi, osutub selline terav piiritlemine siiski tunduval määral kokkuleppeks. Nii oletavad paljud õpetlased metallilise katalüsaatori pinnal väga ebapüsivate hüdriidide või oksüüdide olemasolu, mis oma moodustumisega ja lagunemisega kiirendavadki ühte või teist reaktsiooni. Mõnedel juhtudel kõnelevad protsesside sellise kemismi poolt ka eksperimentaalsed andmed. On näiteks teada, et kristalne $MnO_2$ pärast tema kasutamist katalüsaatorina laboratoorsel teel hapniku saamiseks omandab pehme pulbri laadi. See asjaolu sunnib oletama $MnO_2$ ja hapniku vaheliste vahepealsete ühendite moodustumist ja sellele järgnevat lagunemist reaktsiooni

$$2KClO_3 + 4MnO_2 = 2KCl + 2Mn_2O_7$$
$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

järgi.

Teisest küljest võib paljusid homogeense katalüüsi juhtumeid nähtavasti hästi seletada reageerivate ainete osakeste lihtsa aktiveerumisega katalüsaatori osakeste välise välja mõjustusel ilma nendevaheliste mingite kindlate vahepealsete ühendite moodustumiseta. Väga tõenäoselt on protsessi käik nimelt selline näiteks reaktsiooni sageli esineva kiirenemise puhul vesinik-ioonide toimel.

Peale ilmselt katalüütiliste protsesside tuleb keemial ühtelugu tegemist teha ka sellistega, kus katalüütilised mõjud ilmutavad end varjamatul kujul. Siia kuuluvad kõigepealt reaktsioonid lahuseis, millede enamikule tugevat mõju avaldab kasutatava lahusti iseloom. Selle katalüütiline mõju avaldub peamiselt sidemete nõrgenemise suunas reageerivates molekulides, mille tõttu nad muutuvad reaktsioonivõimelisemaks. On ilmne, et mida polaarsemad on lahusti molekulid, seda suuremat mõju avaldavad nad lahustunud ainete osadele. Sellega seoses kulgevad ka reaktsioonid lahuseis seda kiiremini, mida polaarsem on lahusti.

Harilikult kasutatavaist lahustitest on vesi kõige polaarsem. Nagu eelnenust (VI, § 1) juba teada, avaldub tema nõrgendav toime sisemolekulaarseisse sidemeisse sedavõrd tugevasti, et paljud polaarsed molekulid lagunevad vabadeks ioonideks, milledevahelised vahetusreaktsioonid kulgevad tegelikult momentaanselt. Isegi jälgedena on v e s i haruldaselt aktiivne ja mitmekülgne katalüsaator. Tema täielikul puudumisel ei toimi näiteks kloor metallidesse, HF ei söövita klaasi, naatrium ja fosfor ei oksüdeeru õhus, paukgaas ei plahvata isegi kuumutamisel kuni 1000°-ni jne. Samal viisil katalüüsivad veeauru jäljed tugevasti mitmesuguste ainete ($O_3$, $Cl_2O$ jne.) lagunemisreaktsioone kuumutamisel. Võib öelda, et kui vesi loodusest äkki kaoks, oleks meil hoopis teissugune kujutlus paljude elementide ja ühendite keemilistest omadustest, kui omame seda tänapäeval.

Teiseks tähtsaks teguriks, mis sageli osutab katalüütilist mõju peidetud kujul, on nende a n u m a t e s e i n a d, milledes toimuvad keemilised protsessid. Ei ole kahtlust, et need seinad võivad üksikutel juhtudel

tüübiliste heterogeensete katalüsaatorite osa etendada. Seepärast kulgevad vastavad reaktsioonid erisuguste kiirustega, olenevalt reaktsioonianuma materjali iseloomust. Näiteks hakkab vesiniku ja hapniku ühinemine märgatavalt toimuma klaasnõudes alates 450°-st, plaatina-anumais aga juba harilikel temperatuuridel. Pimedas plahvatab vesiniku ja fluori segu klaasanumais juba vedela õhu temperatuuril, hõbeanumais — alles harilikel tingimustel, metallilisest magneesiumist anumais (fluoriga eeltöödelduis) aga ainult kuumutamisel.

Katalüütiliste nähtuste osa on nii keemias kui ka bioloogias eriti suur ja mitmekesine. Ülalesitatu näitab, et katalüütilised mõjud enam või vähem ilmsel kujul esinevad peaaegu iga keemilise reaktsiooni puhul. Täpselt samuti osutub peaaegu igas elusas organismis kulgev protsess lähemal vaatlemisel katalüütiliseks. Rida keemiatööstuse tähtsaid tootmismeetodeid baseerub juba praegusel ajal katalüüsil, mis vallutab iga aastaga üha uusi rakendamispiirkondi. Võib veendumusega oletada, et see suund jääb ka tulevikus keemiatööstuse arenemise põhiliseks jooneks.

§ 4. **Seleeni alarühm.** Antud alarühma kõige raskemat liiget — p o l o o n i u m i — iseloomustab aatomi ebapüsivus ja ta on üks elementidest, mis radioaktiivselt lagunevad. Keemilisest küljest on ta peaaegu uurimata. Ülejäänud kaks analoogi — s e l e e n ja t e l l u u r — on oma omadustelt teineteisega niisama sarnased nagu vastavad VII grupi elemendid broom ja jood.

1) Telluuri avastas 1798. a. M. Klaproth, seleeni 1817. a. Berzelius, poloniumi 1898. a. Curie.

Maakera koor sisaldab seleeni $7 \cdot 10^{-6}$%, telluuri $1 \cdot 10^{-7}$% ja poloniumi veel märksa vähem. Seega kuulub viimane looduses vähim levinud elementide hulka. Nii seleeni kui ka telluuri leitakse koos selliste metallidega kui Pb, Cu, Hg, Ag ja Au. Iseseisvaina aga leidub mineraale Se ja Te väga harva, harilikult ikka analoogiliste looduslikkude väävliühendite lisanditena.

Seleeni ja eriti telluuri praktiline kasutamine on seni alles üsna piiratud. Esimest neist elementidest kasutatakse peamiselt klaasitööstuses (et vabastada klaasi rauasisaldusest tingitud rohelisest värvusest), kautšuki vulkaniseerimisel, fototehnikas ja mõnesuguste optiliste ja signaalseadeldiste valmistamisel. Viimasel alal rakendamine põhineb sellel, et seleeni elektrijuhtivus muutub väga tugevasti olenevalt tema valgustamise intensiivsusest. Teataval määral sama omadusega on ka telluur, mille ühendeid kasutatakse peamiselt lisandina bensiinile (tema põlemise kiirendamiseks mootoreis), klaasi ja portselani värvimisel, fototehnikas ja

mikrobioloogias (mikroobide värvimiseks). Elementaarset telluuri kasutatakse peamiselt pliikaablite tööstuses (plii lisandina).

Seleeni ja telluuri põhilisiks saamisallikaiks on ühelt poolt väävelhappetööstuse jäätmed (kanalite ja tolmukambrite tolm, samuti pesutornid), teiselt poolt tsingimaakide töötlemise jäätmed ja sademed (säit), mis moodustuvad vase puhastamisel elektrolüüsi teel. Suurimaks Se ja Te tootjaiks on USA. Esimese aastatoodangut arvestatakse sadadele, teise oma kümnetele tonnidele.

Kui Se ja Te nende ühendite lahustest eraldada, sadestuvad need elemendid mõlemad vastavalt punase ja pruuni värvusega pulbritena (nn. amorfsed Se ja Te). Kuid püsivamad on neil kristalsed modifikatsioonid, millede mõned omadused on kõrvutatud hapniku ja väävli vastavate omadustega järgnevas tabelis.

| Elemendid | Tuuma positiivne laeng | Aatomi raadius (Å) | Harilikes tingimustes | | Sulamistäpp | Keemistäpp | Erikaal tahkes olekus | Molekuli dissotsiatsiooni energia $E_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Agregaatolek | Värvus | | | | |
| O | 8 | 0,60 | gaas | värvusetu | $-219^0$ | $-183^0$ | 1,4 | 117 kcal |
| S | 16 | 0,92 | tahke | kollane | $119^0$ | $444{,}5^0$ | 2,1 | 103 „ |
| Se | 34 | 1,16 | „ | hall | $220^0$ | $688^0$ | 4,8 | 84 „ |
| Te | 52 | 1,44 | „ | hõbevalge | $452^0$ | $1390^0$ | 6,2 | 65 „ |

Seleeni ja telluuri aurud on vastavalt kollaka ja kuldkollase värvusega. Mõlemad elemendid on vees lahustumatud, siiski reageerib telluur temaga aeglaselt skeemi

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

kohaselt. Kuumutamisel reageerib samal viisil veega ka amorfne Se, kuna kristalne ei reageeri temaga isegi $150^0$ $t^0$-l. Seleen (eriti amorfne) lahustub veidi $CS_2$-s. Kõik tema ühendid on äärmiselt mürgised.

2) Nii seleenil kui ka telluuril on tuntud mitmed allotroopsed modifikatsioonid, mida on siiski alles võrdlemisi vähe tundma õpitud. $CS_2$-lahusest võib eraldada „amorfset" Se punaste kristallidena (sulamistäpp u. $175^0$), mis kõrgendatud temperatuuril üsna kiiresti üle lähevad püsivamaks halliks vormiks. Se molekulkaalu määramine säärases lahuses näitab, et osa temast vastab harilikes tingimustes valemile $Se_8$. Aurudena koosnevad Se ja Te peamiselt molekulidest $E_2$, millede lagunemine üksikuiks aatomeiks hakkab nähtavaks muutuma alles u. $1800^0$ $t^0$-l.

3) Peenestatud Se ja Te lahustuvad külmas kontsentreeritud $H_2SO_4$-s, moodustades rohelise (Se) või punase (Te) lahuse. Lahustumine on tingitud keemilisest reaktsioonist:

$$E + H_2SO_4 \rightleftarrows ESO_3 + H_2O$$

Et see reaktsioon (analoogiliselt $S_2O_3$ moodustumisele S-st ja $SO_3$-st) on pöörduv,

toimub lahuse lahjendamisel veega elementaarse Se (punane sade) või Te sadestumine (must sade).

4) Sissevõtmisel mõjuvad seleeniühendid arseeni taoliselt. Pärast nendega mürgistumist hakkab kogu keha väga halba lõhna eraldama — ka väljahingamisel. Seleeni gaasilised derivaadid põhjustavad juba hoopis väheseiski kontsentratsioonides peavalu, iiveldust ja limanahkade ärritust. Nahaga kokku puutudes kutsuvad tema ühendid esile ekseemilisi löövbeid ja põletikke. Mõningaid Se orgaanilisi derivaate kasutatakse vähktõve ravimisel.

Te ühendid on märksa vähem mürgised. Nad redutseeruvad organismis kiiresti elementaarseks Te-ks, mis seejärel aeglaselt eraldub pidevalt moodustuvate orgaaniliste derivaatidena, milledel on väga tugev küüslaugu lõhn. See lõhn saab tajutavaks ka kõige tühisemate Te hulkade (kümnemiljondikkude grammiosade) sattumise puhul organismi. On teada juhtum, kus telluuriühenditega tegelevail keemikuil tuli mõneks nädalaks linnast lahkuda, sest neist eralduv lõhn ei olnud kaaselanikele talutav.

Keemilisest küljest on Se ja Te üldiselt väga sarnased S-ga. Metalloididest reageerivad nad kõige energilisemalt klooriga ja fluoriga, kuid hapnikuga (kui ka S-ga) ühinevad nad vaid pärast eelkuumendamist. Gaasilise vesinikuga kulgeb osaliselt reaktsioon kõrgendatud temperatuuril ainult seleeni puhul, telluur aga temaga otseselt ei ühine. Se ja Te annavad kuumutamisel paljude metallidega vastavaid seleniide ja telluriide (näit. $K_2Se$, $K_2Te$), mis on üldiseloomult analoogilised sulfiididega.

Toimides neisse lahjendatud hapetega võidakse saada *seleenvesinik* ($H_2Se$) ja *telluurvesinik* ($H_2Te$). Mõlemad on harilikes tingimustes värvusetud gaasid iseloomustava ebameeldiva lõhnaga. Nende lahustuvus vees on suurem kui $H_2S$-l, kusjuures nende lahused näitavad lakmuse suhtes haput reaktsiooni. Mõned kõnealuste ühendite tähtsamad omadused on kõrvutatud alltoodud tabelis ja joonisel 154 koos $H_2O$ ja $H_2S$ analoogiliste omadustega. Ligikaudseks orienteerumiseks vastavate molekulide suuruses on esitatud ka $E^{=}$-ioonide raadiused.

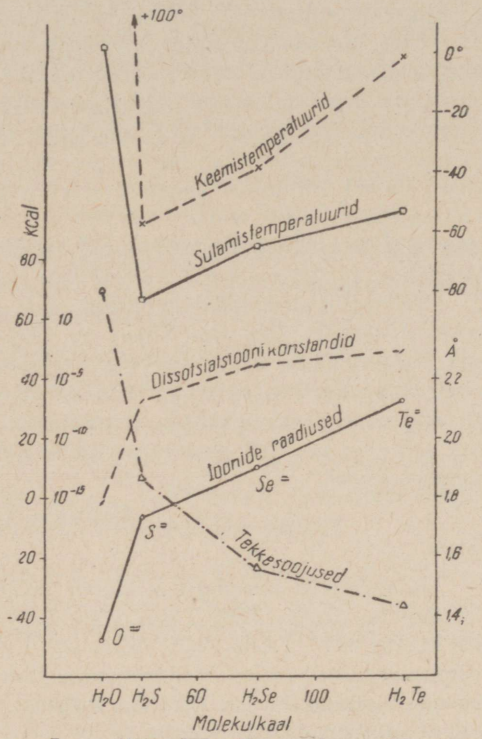
| Ühendid | Tekkesoojus (kcal) | $E^{=}$-iooni raadius (Å) | Sulamistäpp | Keemistäpp | Dissotsiatsioonikonstant ($K_1$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 68,5 | 1,32 | $0^0$ | $100^0$ | $2 \cdot 10^{-16}$ |
| $H_2S$ | 5 | 1,74 | $-86^0$ | $-61^0$ | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| $H_2Se$ | — 25 | 1,91 | $-66^0$ | $-41^0$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| $H_2Te$ | — 35 | 2,11 | $-54^0$ | $-2^0$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |

Tabeli andmeist nähtub, et $H_2Se$ ja $H_2Te$ on tugevamad *happed*, kui on seda näiteks $CH_3COOH$ ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). Et nende moodustumine elementidest on seotud tunduva soojushulga neeldumisega, on mõlemad ühendid

(eriti $H_2Te$) *väga ebapüsivad* ja lagunevad kergesti kuumutamisel. Nad oksüdeeruvad pidevalt õhuhapniku toimel ka gaasilises olekus, eriti aga lahuseis juba harilikel temperatuuridel. Üldiselt on *redutseerivad omadused* veel enam iseloomustavad $H_2Se$-le ja $H_2Te$-le kui $H_2S$-le.

5) Seleniidide lagunemise kõrval on veel $H_2Se$ saamise võimaluseks — juhtida vesiniku voolu üle 400°-ni kuumutatud seleeni. $H_2Te$ moodustumine toimub kergesti hapete tugevasti jahutatud lahuste elektrolüüsil telluurist katoodiga, kuna telluriidide lagunemisel saadakse vaid tema segu hulga vesinikuga.

6) $H_2Se$-lt on teada kaks rida soolasid — hapud ja neutraalsed, $H_2Te$-lt — ainult neutraalsed. Neist on aktiivsemate ühevalentsete metallide (K, Na jt.) derivaadid värvusetud ja vees kergesti lahustuvad. Õhuhapniku toimel värvuvad nende lahused kiiresti punaseks polüsulfiididele analoogiliste *polüseleniidide ja polütelluriidide* moodustumise tagajärjel. Teiste metallide enamiku derivaadid omavad värvuse ja lahustuvad vees raskesti. Oma omadustelt on nad üldiselt väga sarnased vastavate sulfiididega.




Joon. 154. VI rühma elementide vesinikühendite omadused.

7) Kõiki seleeni ja telluuri *halogeenühendeid* võib saada elementide otsesel ühinemisel. Tuntud on järgmised halogeniidid:

| Koostis | $SeF_6$ | $SeF_4$ | $SeCl_4$ | $Se_2Cl_2$ | $SeBr_4$ | $Se_2Br_2$ | $Se_2J_2$(?) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Agregaatolek | gaas | vedelik | tahke | vedelik | tahke | vedelik | tahke |
| Värvus | värvusetu | värvusetu | värvusetu | pruunikaskollane | kollane | tumepunane | must |

| Koostis | $TeF_6$ | $TeF_4$ | $TeCl_4$ | $TeCl_2$ | $TeBr_4$ | $TeBr_2$ | $TeJ_4$ | $TeJ_2$(?) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Agregaatolek | gaas | tahke | tahke | tahke | tahke | tahke | tahke | tahke |
| Värvus | värvusetu | värvusetu | värvusetu | tumeroheline | oranž | tumepruun | hallikasmust | must |

Nagu $SF_6$, omavad ka $SeF_6$ ja $TeF_6$ tahkes olekus kõrge aururõhu (rõhk 760 mm saadakse vastavalt —47° ja —39° t°-l). Seepärast on ka nende sulamistäppe (—35° ja —38°) võimalik määrata vaid kõrgendatud rõhu all. Mõlema ühendi moodustumisega elementidest käib kaasas tunduv soojuse eraldumine (246 ja 315 kcal/g-mol).

Oma üldiselt iseloomult on seleeni halogeniidid sarnased vastavate väävli derivaatidega, kusjuures tüüp $E_2Hal_2$ on antud juhul vähem, tüüp $EHal_4$ aga enam püsiv. Nii laguneb näiteks $Se_2Cl_2$ juba ettevaatlikul kuumutamisel Se-ks ja $SeCl_4$-ks; viimane sublimeerub 196° t°-l ainult osaliselt, lagunedes $SeCl_2$-ks ja $Cl_2$-ks, milledest ta siis uuesti moodustub jahtumisel. $SeCl_4$-lt ja $SeBr_4$-lt on teada liitühendid, mis moodustuvad liitumisel halogeenvesinikhapetega ja mõnede nende sooladega (näit. $SeBr_4 \cdot 2KBr$ tüüpi), samuti ka $SO_3$-ga (värvusetu $SeCl_4 \cdot SO_3$, sulamistäpiga 165°, kollane $SeBr_4 \cdot 2SO_3$ jne.). Peaaegu kõik seleeni halogeniidid lagunevad vee toimel kergesti.

Telluuri halogeniidid kalduvad oma omadustelt vastavaist väävli derivaatidest teravalt kõrvale. Erinedes $SF_6$-st on $TeF_6$ vee toimel üsna kergesti lagunev, kuna aga $TeJ_4$ võidakse saada vastavate elementide koos peenekshõõrumisel tema manulusel. Tüüp $Te_2Hal_2$ on telluuril täiesti tundmatu, kuna aga $TeHal_2$ ja $TeHal_4$ tüüpi ühendid omavad enam soolade kui halogeenanhüdriidide iseloomu. Vee toimel lagunevad nad vaid osaliselt, kusjuures tüübi $TeHal_2$ hüdrolüüsi kõrval nähtub tema lagunemine skeemi

$$2TeHal_2 = TeHal_4 + Te$$

järgi.

Kõnealuseist ühendeist ei lagune mõned mitte ainult oma küllalt kõrgetel sulamistäppidel ($TeCl_4$ 225°, $TeCl_2$ 175°, $TeBr_4$ 380°, $TeBr_2$ 210°), vaid ka keemistäppidel ($TeCl_4$ 390°, $TeCl_2$ 324°, $TeBr_2$ 339°). $TeHal_4$ tüüpi halogeniididele on väga iseloomustav liitühendite moodustamine vastavate halogeenvesinikhapetega ja eriti mõnede nende sooladega. Harilikumad neist vastavad üldisele valemile $TeHal_4 \cdot 2MHal$, kus M on ühevalentne metall.

Seleen ja telluur põlevad kuumutamisel õhu või hapniku voolus sinise (Se) või rohekassinise (Te) leegiga, moodustades vastavaid d i o k s ü ü d e. Samuti saadakse viimaseid seleen- ja telluurvesiniku põletamisel. Mõlemad dioksüüdid on värvusetud kristalsed ained, mis erinevad teineteisest tugevasti oma lahustuvusega vees. Seleenil on see väga suur, $TeO_2$-l aga õige väike (1 : 150 000).

8) Kui tahetakse saada $SeO_2$ elementaarse seleeni põletamisel, on soovitav õhk või hapnik enne küllastada lämmastikoksüüdidega (juhtides neid läbi suitsva $HNO_3$), sest sel juhul toimub põlemine palju kiiremini. Kristalne $SeO_2$ omab erikaalu 3,95 ja aurub soojendamisel, mitte sulades, kusjuures aurutihedus 760 mm saavutatakse 315° t°-l. $SeO_2$ aurud on karakteerse („mädaneva rõika") lõhnaga ja kollakasrohelise värvusega. Kuiv $SeO_2$ moodustab kergesti mõnede teiste ainetega liitühendeid (näit. $SeO_2 \cdot 2HCl$ tüüpi). Erinevana $SO_2$-st redutseerub ta kergesti elementaarseks seleeniks.

9) $TeO_2$ saamist on kergem teostada mitte telluuri põletamise teel, vaid oksüdeerides teda külma kontsentreeritud $HNO_3$-ga. Saadud lahuse väljaaurutamisel või tema lahjendamisel veega sadestub $TeO_2$ temast välja värvuseta (kuumutamisel kollendavate) kristallidena, erikaaluga 5,8, sulamistäpiga 733°.

Nagu $SO_2$, osutuvad ka $SeO_2$ ja $TeO_2$ *hapete anhüdriidideks* (kuigi $TeO_2$-l avaldub see omadus väga nõrgalt). Nende lahustamisel vees moodustuvad vastavad seleenis- ($H_2SeO_3$) ja telluurishape ($H_2TeO_3$), mis on veel mõnevõrra nõrgemad kui $H_2SO_3$. Eriti käib viimatiöeldu $H_2TeO_3$ kohta, mis avaldab ühtlasi juba kaunis märgatavalt amfoteersuse tunnuseid.

$H_2SeO_3$ soolasid (*selenitte*) võib saada $H_2SeO_3$-lahuste neutraliseerimisel, $H_2TeO_3$ soolasid (*telluritte*) — $TeO_2$ lahustamisel leelistes. Nii ühed kui teised on harilikult värvusetud. Oma lahustuvusega langevad selenitid üldiselt väga palju ühte vastavate sulfititega, kuna telluritidest on vees hästi lahustuvad vaid Na, K ja väheste teiste aktiivsemate ühevalentsete metallide soolad.

Kuna neljavalentse väävli ühendeile on redutseerivad omadused võrreldamatult iseloomustavamad oksüdeerivaist, on lugu vastavate Se ja Te derivaatidega otse vastupidine. $H_2SeO_3$ ja $H_2TeO_3$ redutseeruvad väga kergesti elementaarseks Se-ks ja Te-ks mitmekesisemate redutseerijate toimel. Seevastu võib neljavalentsete Se ja Te oksüdatsioon kuuevalentseiks toimuda ainult mõnede tugevamate oksüdeerijate toimel.

***Katse 45.*** $H_2SeO_3$ *redutseerimine.* Kangele $H_2SeO_3$-lahusele lisandatakse mõni tilk $SO_2$-ga küllastatud vett. Alguses tekib kollane värvus, mis hiljem muutub punaseks. Mõne aja pärast häguneb vedelik ja langeb välja vaba seleeni punane sade. Reaktsiooni võrrand?

10) Vaba $H_2SeO_3$ saadakse kõige hõlpsamini pulbrilise seleeni lahustamisel lahjendatud $HNO_3$-s. Lahuse väljaaurutamisel eraldub ta värvusetu kristallhüdraadina, mis niiskes õhus laiali valgub ja kuivas aeglaselt porsub. Seevastu ei ole $H_2TeO_3$ senini veel vabas olekus saadud, sest tema eraldumisel lahusest toimub osaline vee lõhmumine tema veevaesema hüdraadi moodustumisega — üldise valemiga $xTeO_2 \cdot yH_2O$. Viimane vabaneb veest täielikult juba nõrgal soojendamisel.

11) $H_2TeO_3$ amfoteersus ilmneb selles, et $TeO_2$ lahustamisel kontsentreeritud tugevais happeis toimub neljavalentse telluuri soolade moodustumine, näiteks:

$$TeO_2 + 4HJ \rightleftarrows TeJ_4 + 2H_2O$$

Tahkes olekus on halogeniidide kõrval saadud samuti aluselisi neljavalentse telluuri sulfaate ja nitraate.

12) $H_2SO_3$-le, eriti aga $H_2TeO_3$-le on väga karakteerne $M_2O \cdot xEO_2$ tüüpi soolade moodustamine, kusjuures seleenilt on teada derivaadid, milledes $x = 2$ ja 4, telluurilt aga $x = 2$, 4 ja 6. Neile analoogilisiks väävliühendeiks on pürovääveihappe soolad, milledes $x = 2$.

13) Teistest käsitletud elementide derivaatidest tuleb nende neljavalentseist olekuist märkida seleeni *oksühalogeniide*. Tionüülkloriidile analoogiline $SeOCl_2$ moodustub $SeCl_4$ ja $SeO_2$ koos kuumutamisel ja on kahvatukollakas, väävlit, seleeni, telluuri, broomi ja joodi kergesti lahustav vedelik. Vee toimel laguneb $SeOCl_2$ HCl-ks

ja $H_2SeO_3$-ks. Tema sulamistäpp on $+9^0$ $t^0$-l, keemistäpp $176^0$ $t^0$-l. Tuntud on ka $SeOF_2$ (sulamistäpp $+5^0$, keemistäpp $124^0$) ja $SeOBr_2$ (sulamistäpp $+42^0$, keemistäpp $217^0$ samaaegse lagunemisega).

$H_2SeO_3$ ja $H_2TeO_3$ reageerimisel selliste energiliste oksüdeerijatega, nagu näit. $HClO_3$, moodustuvad vastavalt *seleenhape* ($H_2SeO_4$) ja *telluurhape* ($H_2TeO_4$). Vabas olekus on nad mõlemad värvusetud, vees hästi lahustuvad kristalsed ained. Neist on $H_2SeO_4$ oma tugevuselt ligikaudu võrdne $H_2SO_4$-ga, kuna aga $H_2TeO_4$ on väga nõrk hape ($K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-11}$).

Seleenhappesoolad (*selenaadid*) on kõigilt oma omadustelt vastavate sulfaatidega väga sarnased. Seevastu erinevad $H_2TeO_4$-soolad (*telluraadid*) neist enam või vähem teravalt. Eriti $BaTeO_4$ eraldub lahuseist kristallveega ja lahustub kergesti HCl-s. Vees on hästi lahustuvad vaid aktiivsemate ühevalentsete metallide (K, Na jne.) telluraadid. Mõlemad kõnealused happed on *tugevad oksüdeerijad* ja reageerivad näiteks HCl-ga skeemi

$$H_2EO_4 + 2HCl \rightleftarrows H_2EO_3 + Cl_2 + H_2O$$

kohaselt. Selle reaktsiooni tasakaal nihkub hapus keskkonnas paremale, leeliseses vasakule.

14) Üks hõlpsamaid vaba $H_2SeO_4$ saamise viise seisneb $H_2SeO_3$ oksüdeerimises kloorhappega või ka elektrolüütilisel oksüdatsioonil. Tema soolad moodustuvad kergesti kloori toimel selenittide leelisestesse lahustesse või sel teel, et selenitte sulatatakse $KNO_3$-ga. Puhastamiseks eraldatakse raskesti lahustuv $BaSeO_4$ (lahustuvus u. 8 mg 100 g vee kohta harilikes tingimustes), mis seejärel lagundatakse arvutatud hulga $H_2SO_4$-ga. Et $BaSO_4$ on veel raskemini lahustuv, on reaktsiooni

$$BaSeO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + H_2SeO_4$$

tasakaal tegelikult täiesti paremale nihutatud. Saadud lahuse väljaaurutamisel vaakuumis võib $H_2SeO_4$ eraldada kristallhüdraadina $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ (sulamistäpp $+26^0$) kui ka veevabas olekus (sulamistäpp $+58^0$). Tuntud on ka tema kristallhüdraat koostisega $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$ (sulamistäpp $-52^0$).

Kuumutamisel üle $260^0$ lõhmub $H_2SeO_4$-st hapnik ja tulemuseks on $H_2SeO_3$. Nagu $H_2SO_4$, nii on ka $H_2SeO_4$ erakordselt hügroskoopne ja söestab kergesti mitmesuguseid orgaanilisi aineid. Huvitav on, et HJ oksüdeerub tema toimel märksa aeglasemalt kui $H_2SeO_3$-ga oksüdeerimisel. $H_2SeO_4$-soolad on kuumutamise suhtes märksa vähem püsivad kui vastavad sulfaadid ja lagunevad võrdlemisi kergesti, lõhmates hapnikku.

15) *Telluraatide* saamiseks on kõige lihtsam sulatada telluriite $KNO_3$-ga. Normaalsed soolad koostisega $M_2TeO_3$ oksüdeeruvad $450^0$ $t^0$-l vastavaiks telluraatideks juba õhuhapniku toimel. Vaba $H_2TeO_4$ saadakse kõige kergemini elementaarse telluuri reageerimisel $HClO_3$-ga. Ta eraldub värvusetu kristallhüdraadina koostisega $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$. Nagu $HJO_4$ puhulgi (VIII, § 3, 15), on selle kristallhüdraadi koostisse kuuluvad vesinikud osaliselt või täielikult asendatavad metalliga. Nii on tuntud

näiteks soolad koostisega $Ag_6TeO_6$ ja $Hg_3TeO_6$, mis vastavad *kuuealuselisele* happele (nn. ortotelluurhappele) — $H_6TeO_6$. Kuigi viimase kuumutamisel üle 160° võidakse saada värvusetu pulber koostisega $H_2TeO_4$, ei ole see kuju telluurile iseloomustav. Tõepoolest sisaldavad kõik telluraadid tahkes olekus vähemalt kaks molekuli kristallvett, s. t. nad tuletuvad tegelikult ortotelluurhappest. Temperatuuril alla +10° eraldub see ise lahuseist kristallhüdraadina, koostisega $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$.

Telluurhappe kuumutamisel üle 300° toimub vee eraldumine ja moodustub kollane pulber — *telluurtrioksüüd* ($TeO_3$). Edasisel kuumutamisel u. 500°-ni toimub $TeO_3$ lagunemine $TeO_2$-ks ja hapnikuks. $TeO_3$ on tegelikult lahustumatu vees, lahjendatud happeis ja leelistes. Siiski lahustavad teda leeliste kanged lahused, moodustades vastavaid telluraate. $TeO_3$-le analoogiline $SeO_3$ on tundmatu.

16) Elementaarse seleeni oksüdatsioonil moodustub vaikse purgimise väljas hapniku toimel ja vähendatud rõhu all valge, äärmiselt hügroskoopne, $SeO_2$ ja $SeO_3$ vahepealse koostisega aine, mis annab vees lahustamisel $H_2SeO_3$ ja $H_2SeO_4$ segu. Kas see produkt kujutab $SeO_2$ ja $SeO_3$ segu või ainult ühte neist koos mingi vahepealse seleenioksüüdiga [näiteks $(SeO)SeO_4$ tüüpi], pole senini veel välja selgitatud.

§ 5. **Kroomi alarühm.** Siin käsitlusele tuleva alarühma elemendid on looduses mitmesuguselt levinud. Kroomi enda sisaldust hinnatakse 0,01%-le, tema analoogide osad aga vähenevad järjekorras: $W(5 \cdot 10^{-4}\%)$ — $Mo(7 \cdot 10^{-5}\%)$ — $U(5 \cdot 10^{-5}\%)$.

1) Kroomi (Cr) avastas 1797. a. Vauquelin, molübdeeni (Mo) 1778. a. Scheele, samuti ka volframi (W) — 1781. a., uraani (U) 1789. a. Klaproth.

Kroomi ja tema ühendite tootmise põhiliseks tooraineks on looduslik *kroomraudkivi* ($FeO \cdot Cr_2O_3$), mille rikkalikud lademed asuvad Kazahstanis ja Uuralis. Selle maagi aastatoodang on u. 200 000 tonni. Molübdeenimaakidest on tähtsaim mineraal *molübdeniit* ($MoS_2$), mille leiukohad on Ida-Siberis. Seal (aga samuti ka Uuralis) leiduvad põhilised tööstuslikud volframimaagid — mineraalid *volframiit* ($xFeWO_4 \cdot yMnWO_4$) ja *šeeliit* ($CaWO_4$). Uraaniühendeid saadakse harilikult ühest väga komplitseeritud koostisega mineraalist — nn. *uraanpigimaagist* ehk uraniniidist. Kesk-Aasias on leitud samuti väga komplitseeritud mineraal *tjujamuniit*, mis sisaldab üle 50% uraani.

2) Et loetletud maakidest kroomi alarühma elemente saada, on esimeseks ülesandeks nende oksüüdide eraldamine. Selle saavutamiseks kasutatakse järgmisi protsesside skeeme. Kroomraudkivi sulatatakse soodaga hapniku manulusel ja moodustuv $Na_2CrO_4$ redutseeritakse seejärel söega $Cr_2O_3$-ks. Samal viisil soodaga sulatades $FeWO_4$-st saadud $Na_2WO_4$ lagundatakse soolhappega, mille järel kuumutatakse eraldunud $H_2WO_4$ kuni tema üleminekuni $WO_3$-ks. Molübdeniit viiakse õhus särdamise teel üle $MoO_3$-ks. Uraanimaake töödeldakse $HNO_3$-ga, kusjuures pärast

$HNO_3$-lahuse väljaaurutamist kuumendatakse jääki, kuni saadakse oksüüd $U_3O_8$, s. t. $UO_2 \cdot 2UO_3$.

Vaba kroomi eraldamiseks on kõige sobivam lähtuda tema oksüüdi ($Cr_2O_3$) ja metallilise alumiiniumipulbri segust. Kuumutamisel algav reaktsioon kulgeb edasi tunduva soojushulga eraldumisega:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 109 \text{ kcal}$$

Molübdeeni, volframit ja uraani saadakse ka redutseerides nende oksüüde söega või vesinikuga kõrgel temperatuuril.

Kompaktses olekus on kroomi alarühma elemendid valged läikivad metallid. Nende tähtsamad füüsikalised konstandid on kõrvutatud järgnevas tabelis:

| Metallid | Cr | Mo | W | U |
|---|---|---|---|---|
| Aatomi raadius (Å) | 1,25 | 1,36 | 1,37 | 1,49 |
| Erikaal | 7,2 | 10,2 | 19,2 | 18,7 |
| Sulamistemperatuur | 1890° | 2600° | 3400° | 1690° |
| Keemistemperatuur | 2330° | 4700° | ~ 5500° | |

Kroom on väga kõva ning habras. Uraan on võrdlemisi pehme ja laseb ennast kergesti mehhaaniliselt töödelda. Molübdeen ja volfram seisavad eelmiste vahepeal. Õhu ja vee suhtes on Cr, Mo ja W harilikes tingimustes püsivad, uraanil aga oksüdeerub aegamööda välispind.

Tähtsamaks Cr, Mo ja W tarvitajaks on metallurgiatööstus, kus neid metalle kasutatakse terase mitmesuguste eri sortide valmistamisel. Seepärast on siin (samuti ka Mn puhul) viisiks maakidest välja sulatada mitte puhtaid metalle, vaid nende kõrgeprotsendilisi sulandeid koos rauaga. Terase koostisele mõne % Cr, Mo ja W lisandamine tõstab erakordselt terase kõvadust. Selliseid teraseid kasutatakse peamiselt püssi- ja suurtükitorude, soomusplaatide, teraskappide ja mõnesuguste masinaosade valmistamiseks. Harilikult on nad väga püsivad ka mitmesugustele keemilistele reaktsioonidele ja ei roostetu peaaegu sugugi.

Kroomi kasutatakse peale terasele lisandamise veel metallesemete katmiseks, millede välispind peab olema vastupidav kulumisele (kaliibrid jne.). Sellist kroomimist teostatakse harilikult elektrolüütilisel teel. Molübdeeni hakatakse eduga kasutama (hõõrdumist vähendavate) antifriktsioonsulandite ehk libimetallide valmistamisel laagrite valamiseks.

Silmas pidades seda, et volfram on kõige raskemini sulav metall, on ta eriti sobiv elektrilampide hõõgniitide valmistamiseks, elekterahjude kütte-

mähiseiks ja suurevõimeliste röntgenitorude antikatoodideks. Praegusel ajal valmistatakse elektrilampide hõõgniite peaaegu eranditult volframist, mis saadakse selleks otstarbeks tema kõrgeima oksüüdi ($WO_3$) redutseerimisel vesinikuga 1200° t°-l. Tohutu tähtsuse omab volfram ka mitmesuguste ülikõvade sulandite valmistamisel, mida kasutatakse lõiketerade, puuride jne. otsteks („ivadeks"). Nii sisaldab laialt tarvitatav seda tüüpi suland — nn. „pobeditt" — 80—85% volframit. Vastandina teistele kroomi alarühma elementidele ei leia metalliline uraan praktikas kuigi tähtsat rakendamist.

3) Ferrokroomi (30—60% Cr) valmistamise lähtematerjaliks on vahetult kroomraudkivi. Molübdeniit särratakse õhu käes, teda üle viies $MoO_3$-ks, millest siis valmistataksegi f e r r o m o l ü b d e e n (50—75% Mo). F e r r o v o l f r a m i (70—80% W) saamiseks sobivad manganivaesed volframiidid.

4) 15—18% W, 2—5% Cu ja 0,6—0,8% C sisaldusega terast võib kuumutada kuni 1200°-ni ilma kõvadust kaotamata. Üle 10% Cr sisaldav raud ei roostetu peaaegu sugugi. Seepärast valmistatakse temast eriti allveelaevade kered. Suland 35% Fe-ga, 60% Cr-ga ja 5% Mo-ga erineb oma happekindlusega. Veel suuremas ulatuses käib see sulandite Mo-W kohta, mis võivad paljudel juhtudel asendada plaatinat. W ja Al sulandit (nn. p a r t i i n i u m i) kasutatakse auto- ja aviomootorite valmistamiseks. Esitatud kaugeltki mittetäielik Cr, Mo ja W sulandite loetelu illustreerib nende metallide ülisuurt tähtsust tööstusele.

5) Peamiseks molübdeeni tootjaks maailmas on USA, kus seda metalli 1935. a. välja sulatati 11,5 tuhat tonni. 1934. a. oli üldine väljasulatatud volframi toodang 16 tuhat tonni. Peamisiks volframimaakidega varustajaiks on Hiina ja Birma.

Minnes kroomi alarühmas ülalt alla (Cr — U), võib täheldada metallide keemilise aktiivsuse muutuse väga huvitavat iseloomu. Reas Cr — — Mo — W väheneb see aktiivsus kiiresti, edasisel volframi asendamisel uraaniga teeb ta järsu hüppe ülespoole, kusjuures uraan on reaktsioonivõimelisem element kui isegi kroom.

Fluor reageerib energiliselt kõikide kõnealuste metallidega juba külmalt, hapnik vaid kõrgendatud temperatuuridel. Küllaldasel k r o o m i kuumutamisel ühineb ta samuti energiliselt teiste halogeenidega ja metalloididega, nagu S, N, C, Si ja B. M o l ü b d e e n reageerib kuumutamisel süsinikuga, klooriga ja broomiga, kuid mitte joodiga. Volfram ei ühine otseselt joodiga ega broomiga, klooriga aga reageerib ta üksnes punahõõguse temperatuuril. Seevastu süttib u r a a n hapnikus juba nõrgal kuumutamisel, reageerib väga kergesti halogeenidega, ühineb juba 500° t°-l otseselt väävliga ja 1000° t°-l lämmastikuga. Käesoleva alarühma elementide ühiseks jooneks on see, et nad ei reageeri vesinikuga isegi kõrgetel temperatuuridel.

Metallilise uraani pulber lagundab aeglaselt vett juba harilikes tingimustes ja reageerib ägedalt hapetega. Kompaktsete metallidena lahustuvad U ja Cr isegi lahjendatud HCl-s ja $H_2SO_4$-s. Viimased ei toimi peaaegu üldse mitte molübdeenisse, kuid kuumas ning kanges $H_2SO_4$-s või $HNO_3$-s lahustub see metall siiski. Volfram on eriti püsiv kõigi harilike hapete suhtes (peale kuningvee ja segu $HNO_3 + HF$) ja kõige kergem on teda viia lahustuvasse olekusse soodaga ($Na_2CO_3$), teda loistes mõne väga tugeva oksüdeerija (näit. $KClO_3$) manulusel. Külmas $HNO_3$-s on Cr, Mo ja W tegelikult lahustumatud, uraan aga reageerib seal aeglaselt.

6) Pingereas asub kroom Zn ja Fe vahel, aga k ü l m a l t HCl-sse asetatud metall ei hakka kohe lahustuma. Tingitud on see nähtavasti tema pinda katvast üliõhukesest (seepärast ka märkamatust), kuid väga tihedast kihist keemiliselt väheaktiivsest oksüüdist ($Cr_2O_3$), mis takistab metalli reageerimast happega. See oksüüd lahustub HCl-s kuumutamisel ja teda võidakse ka eemaldada, kui kroom vedelikku kastetakse ja ta pind lihtsalt maha kaabitakse. Kuid õhu käes tuleb kroomi p a s s i i v s u s tagasi. T õ e l i s e l t oksüdeerub kroom õhu käes, t e g e l i k u l t ei ole see aga märgatav, sest et moodustunud oksüüdikiht kaitseb metalli edasise hävimise eest. Sellise kaitsekihi moodustumisega ongi tõenäoselt seotud kroomi passiivsus $HNO_3$ (ja teiste oksüdeerijate) suhtes, mis on iseloomustav tema analoogidelegi.

Kroomi alarühma elementidele on tuntud ühendid, mis vastavad mitmesuguseile valentsiastmeile II-st kuni VI-ni. Kõigist neist leiavad mõnevõrra tegelikku rakendamist esialgu ainult k o l m e v a l e n t s e k r o o m i ja k u u e v a l e n t s e t e elementide derivaadid, kuna tehniliselt kõige tähtsamad on k r o o m i p r e p a r a a d i d. Mo, W ja U madalamate oksüdatsiooniastmete ühendeid on senini alles võrdlemisi vähe uuritud.

7) K a h e v a l e n t s e l e kroomile vastav k r o o m(II)k l o r i i d ($CrCl_2$) moodustub metalli ja soolhappe vastastikusel toimel vesiniku atmosfääris. Samuti võidakse teda saada metallilise kroomi kuumutamisel gaasilises HCl-s või redutseerides $CrCl_3$ vesinikuga 600° t°-l. Veevaba $CrCl_2$ on värvusetu kristalne aine, mis sulab 824° t°-l, on väga hügroskoopne ja lahustub kergesti vees, lahust siniseks värvides. Sellest lahusest eraldub kahevalentse kroomi sool harilikes tingimustes sinise kristallhüdraadina, koostisega $CrCl_2 \cdot 4H_2O$.

$Cr^{\cdot\cdot}$-ioon on sedavõrd tugev redutseerija, et ta oksüdeerijate puudumisel vesinikku veest aeglaselt välja tõrjub reaktsiooni

$$2Cr^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \uparrow$$

järgi. Õhuhapniku toimel oksüdeerub ta kergesti. Seetõttu kasutatakse $CrCl_2$ soolhappelist lahust mõnikord laboratooriumides hapniku absorbeerimiseks.

8) K r o o m i s o k s ü ü d (CrO) moodustub Hg-s lahustatud kroomi aeglasel oksüdeerumisel õhu käes. Temale vastav h ü d r a a t $[Cr(OH)_2]$ sadestub kollase settena, kui lastakse leelisi toimida $CrCl_2$-lahusesse. $Cr(OH)_2$ omab l e e l i s e s e iseloomu ja moodustab hapetega vastavaid $Cr^{\cdot\cdot}$-soolasid. Viimaseist on kõige

huvitavam raudvitrioliga koostiselt sarnane sinine $CrSO_4 \cdot 7H_2O$, aga samuti raskesti lahustuv ja võrdlemisi püsiv kroom(II)atsetaat, mis eraldub punase sademena $CH_3COONa$ toimel $CrCl_2$-lahusesse. $(NH_4)_2S$-ga annab viimane kroom(II)sulfiidi — CrS. Kuival menetlusel (kuumutades metalli vastava halogeenvesiniku atmosfääris) saadi samuti roheline $CrF_2$ (sulamistäpp 1100°), kollakas $CrBr_2$ (sulamistäpp 842°) ja kahvatuhall $CrJ_2$. Vastandina raskesti lahustuvale fluoriidile on mõlemad viimased soolad vees kergesti lahustuvad.

9) K a h e v a l e n t s e i s t Mo, W ja U derivaatidest on tuntud vaid väga vähesed esindajad. Mo ja W kloriide $ECl_2$ võib saada nende kloriidide $ECl_4$ kuumutamisel kuiva $CO_2$ voolus. Omadustelt on mõlemad teineteisest väga erinevad. Kollane $MoCl_2$ on vees tegelikult lahustumatu, kuid lahustub etüülalkoholis ja eetris, kusjuures tema molekulkaal neis lahuseis on k o l m e k o r d n e, s. t. vastavalt valemile $Mo_3Cl_6$. Hall, õhus ebapüsiv $WCl_2$ tõrjub veega reageerides gaasilise vesiniku välja. Samad omadused on karakteersed ka $WBr_2$-le, kuna aga pruun $WJ_2$ on külmas vees tegelikult lahustumatu, kuumas aga laguneb. Kahevalentsele uraanile on halogeenühendid tundmatud, kuid nähtavasti eksisteerib CrS-le vastav hall-must väävelühend — US.

Kui õhus kuumutada metallilise kroomi pulbrit, siis põleb ta energiliselt võrrandi

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3 + 546 \text{ kcal}$$

järgi. K r o o m(III)o k s ü ü d ($Cr_2O_3$) on alles 2275° t°-l (rõhu all) sulav roheline aine, vees ja happeis lahustumatu. Et ta on intensiivse värvusega ja suure vastupidavusega õhkkonna mõjudele, siis on $Cr_2O_3$ (nn. kroomroheline) heaks materjaliks õlivärvide valmistamisel. Samuti tarvitatakse teda klaasitööstuses klaasi roheliseks värvimiseks. Nagu $Cr_2O_3$ ennast, nii saadakse ka tema soolasid tehnikas sel teel, et ei lähtuta metallist, vaid veidi allpool käsitletavaist kuuevalentse kroomi derivaatidest.

***Katse 46.*** $Cr_2O_3$ s a a m i n e. Laboratoorseis tingimustes on $Cr_2O_3$ kõige hõlpsam saada ammooniumdikromaadi [$(NH_4)_2Cr_2O_7$] lagundamisel. Reaktsioon algab kuumutamisel, kuid edasi kulgeb ise võrrandi

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O + 123 \text{ kcal}$$

järgi.

Väikesse tiiglisse puistatakse peenestatud ammooniumdikromaati, asetatakse tiigel asbestvõrgule ja kuumutatakse teda ü l a l t põleti leegiga. Peale lagunemise algust lõpetatakse kuumutamine. Reaktsiooni tulemusena moodustub pulbriline kroomoksüüd.

***Katse 47.*** $Cr_2O_3$ l a h u s e s s e v i i m i n e. Neil juhtudel, kui üks või teine oksüüd on happes lahustumatu, viiakse teda üle lahustuvaiks ühendeiks, loistes teda selleks otstarbeks sobiva ainega. Üheks selliseks aineks on kaaliumpürosulfaat; see laguneb kõrgeil temperatuuridel, eraldades $SO_3$, mis toimibki metalli oksüüdisse, moodustades temaga vastava sulfaadi; näiteks:

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Väikeses tiiglis sulatatakse põletil $K_2S_2O_7$, lisandatakse talle veidi $Cr_2O_3$ ja jatkatakse kuumutamist kuni oksüüdi täieliku lahustumiseni. Jahtunud roheline suland lahustub vees täielikult, kusjuures lahus sisaldab ($K_2SO_4$ kõrval) kogu kroomi $Cr_2(SO_4)_3$-na.

Kroomisooladest (katiooniga $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$) kohtame praktikas kõige sagedamini nn. kroommaarjat (kroomalauni), mis on tumevioletne kristalne ühend $Cr_2(SO_4)_3$ koos $K_2SO_4$-ga ja veega, koostisega $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Toimides $NH_4OH$-ga nende lahusesse saadakse hallikassinise sademena vees raskesti lahustuv kroom(III)hüdroksüüd [$Cr(OH)_3$]. Viimane omab selgesti avalduva amfoteerse iseloomu. Hapetega annab ta kroomhappesoolasid, tugevate leeliste toimel aga kromiteid [happe $HCrO_2$ soolad, s. t. $Cr(OH)_3$ — — $H_2O$]; näiteks:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + KOH = KCrO_2 + 2H_2O$$

Seega esinevad lahuses oleval kroom(III)hüdroksüüdil üheaegselt järgmised tasakaalud:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows Cr(OH)_3 \rightleftarrows HCrO_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + CrO_2' + H_2O$$

Hapete ($H^{\cdot}$-ioonide) lisandamisel nihkuvad need tasakaalud vasakule, leeliste ($OH'$-ioonide) lisandamisel aga paremale. Iseenesest on elektrolüütiline dissotsiatsioon nii ühes kui teises suunas väike, sest et nii aluselised kui ka eriti happelised kroom(III)hüdroksüüdi omadused avalduvad üsna nõrgalt.

Kromititest tuleb tegemist teha peaaegu eranditult vees lahustumatu rauaderivaadiga [$Fe(CrO_2)_2$], milleks on looduslik kroomraudkivi. Kroomisoolasid kasutatakse peamiselt värvitööstuses prisseldamiseks (peitsimiseks) ja nahatööstuses naha kroomparkimiseks. Enamik neist lahustub vees hästi. Keemilisest küljest on need soolad huvitavad selles suhtes, et nende lahuste värvus muutub olenevalt tingimustest (lahuse temperatuurist, kontsentratsioonist, happe ala- või ülihulgast jne.) rohelisest kuni violetseni. Eriti külma käes võib harilikult täheldada sinakasvioletset värvust, kuumutamisel aga rohelist. Selline värvuse muutus oleneb $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-iooni mitmesugusest hüdratatsioonist. Kristalses olekus omab enamik $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-soolasid violetse värvuse, mõned on tuntud mõlemas modifikatsioonis.

***Katse 48.*** $Cr(OH)_3$ amfoteersus. Kahte kroommaarjalahusega katseklaasi lisandatakse vähehaaval $NH_4OH$ lahjendatud lahust, kusjuures $Cr(OH)_3$ sademed välja langevad. Seejärel lisandatakse ühte katseklaasi HCl liiga, teise — KOH liiga. Nii ühel kui teisel juhul toimub $Cr(OH)_3$ lahustumine, mille puhul tekib $CrCl_3$ violetne ja $KCrO_2$ roheline lahus.

*Katse 49.* $Cr'''$ värvuse muutus kuumutamisel. Katseklaasis lahustatakse vees külmalt mõned $Cr(NO_3)_3$ kristallid, kusjuures moodustub sinivioletne (läbivalgustusel punane) lahus. Kui nüüd katseklaasi sisu läbi keeta, siis muutub lahuse värvus roheliseks. Värvuse taastumist ei õnnestu jahutamisel kohe märgata, sest see toimub võrdlemisi aeglaselt.

10) $Cr(OH)_3$ lahustamisel tugevais leelistes moodustuvad kromitid tuletuvad mitte ainult $HCrO_2$-st, vaid ka veerikkamaist kroomi hüdroksüüdidest. Mõned viimast tüüpi soolad, näiteks roheline $Na_3CrO_3 \cdot 3H_2O$, on eraldatud ka vabas olekus. Lahuseis suudavad nad eksisteerida ainult samaaegsel suure leeliseliia manulusel, puhta veega lagunevad nad aga kergesti sademe $Cr(OH)_3$ eraldamisega. Kuival teel (sulatades $Cr_2O_3$ teiste metallide oksüüdidega) saadud kromitid tuletuvad $HCrO_2$-st ja on tuntud peamiselt kahevalentsetel metallidel. Siia kuuluvad ühendid (eriti kroomraudkivi) on vees lahustumatud.

11) Veevaba kroom(III)kloriid ($CrCl_3$) moodustub elementide otsesel ühinemisel kuumutamise varal. Ta kujutab endast punavioletseid kristalle, mis sulavad u. 1150° t°-l ja lasevad end kloori atmosfääris üsna kergesti sublimeerida. Vees on veevaba $CrCl_3$ iseenesest tegelikult lahustumatu. $CrCl_2$ jälgede või mõne teise redutseerija manulusel toimub lahustumine siiski väga kiiresti ja rohke soojushulga eraldumisega. Moodustunud lahust välja aurutades saadakse vees kergesti lahustuv kroom(III)kloriidi roheline kristallhüdraat — $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Tuntud on ka violetne sama koostisega kristallhüdraat. Mõnede teiste metallide kloriididega on $CrCl_3$ võimeline moodustama kristalseid kaksiksoolasid, millede näiteks on roosakaspunane $CrCl_3 \cdot 3KCl$. Oma omadustelt seisavad $CrCl_3$-le väga ligidal roheline $CrF_3$ ja peaaegu must $CrBr_3$, kuna aga $CrJ_3$ ei õnnestu vabas olekus eraldada.

12) Kroom(III)nitraat [$Cr(NO_3)_3$] moodustub $Cr(OH)_3$ lahustamisel lämmastikhappes. Tema lahus on peegelduvas valguses sinivioletse, läbivas valguses aga punase värvusega. Kuumutamisel värvub ta roheliseks, ent jahtumisel taastub kiiresti algvärvus. $Cr(NO_3)_3$ kristallub varieeruvate veemolekulide hulkadega, olenevalt eraldumistingimustest. Teda kasutatakse värvitööstuses prisselina (peitsina).

13) Veevaba kroom(III)sulfaat [$Cr_2(SO_4)_3$] lahustub analoogiliselt $CrCl_3$-le ainult samaaegsel tugeva redutseerija jälgede manulusel. Lahusest eraldub ta harilikult kergesti lahustuva violetse kristallhüdraadina, koostisega $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Tuntud on samuti veevaesemad kroom(III)sulfaadi rohelised kristallhüdraadid, näiteks $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Mõnede ühevalentsete katioonide ($Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Tl^+$) sulfaatidega koos kristallumisel eralduvad kroommaarja tumevioletsed kristallid, mis vastavad koostisele $M_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Neist leiab vees hästi lahustuv (harilikes tingimustes 20—25 : 100) kaaliummaarjas laialdast kasutamist naha- ja osaliselt ka värvimistööstuses. Maarja kõrval on tuntud rohelised kristalsed ühendid $Cr_2(SO_4)_3$ koos väävelhappega koostises $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ ja $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$, niisama ka mõned neist tuletuvad soolad. Samuti on saadud ka mõned seleenhappe analoogilised derivaadid.

14) Kroom(III)sulfiid ($Cr_2S_3$) ei moodustu vesilahuseis, kuid teda on võimalik saada kuival teel, näiteks juhtides $H_2S$ üle hõõgkuuma kroom(III)kloriidi. Ta on must kristalne aine, vees lahustumatu, aga laguneb aeglaselt tema toimel.

15) Väga iseloomustav on kõigile $Cr^{+++}$-iooni derivaatidele kaksikühendite moodustumine ammoniaagiga, millede näiteks oleks violetne $CrCl_3 \cdot 6NH_3$.

Need ühendid on tahkes olekus küllalt püsivad, aga lagunevad vee toimel aeglaselt, lõhmates ammoniaaki ($NH_3$) ja andes sadet; näiteks:

$$CrCl_3 \cdot 6NH_3 + 6H_2O \rightleftarrows Cr(OH)_3 \downarrow + 3NH_4OH + 3NH_4Cl$$

Seevastu nihkub $NH_3$ liia ja $NH_4Cl$ manulusel reaktsiooni tasakaal vasakule, s. t. $Cr(OH)_3$ lahustumisele $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ moodustumisega. Samal viisil kulgeb reaktsioon ammoniaagi ja teiste kroomi kolmevalentsete soolade vahel.

16) Vastandina kroomile pole Mo-le, W-le ja U-le k o l m e v a l e n t n e olek iseloomustav ja siia kuuluvaist ühendeist on tuntud vaid mõningad. Musta $Mo_2O_3$ võidakse saada $MoO_2$ ettevaatlikul redutseerimisel vesinikuga, terashalli $Mo_2S_3$ aga $MoS_2$ tugeval hõõgkuumutamisel (elekterahjus) ilma õhu juurdepääsuta. $MoCl_5$ või $UCl_4$ kuumutamisel vesiniku voolus moodustuvad vastavalt $MoCl_3$ ja $UCl_3$. Mõlemad kloriidid on tumepunased kristalsed ained, oma omadustelt tugevasti erinevad. Kuna $MoCl_3$ on lahustumatu nii vees kui ka HCl-s, on $UCl_3$ väga hügroskoopne ja lagundab, nagu $CrCl_2$-ki, aeglaselt vett, eraldades vesinikku ($2U''' + 2H' = 2U'''' + H_2\uparrow$). Oma koostiselt analoogilist kolmevalentset volfram(III)kloriidi pole vabas olekus veel eraldatud ja teda tuntakse senini vaid kaksiksooladena, näiteks kollakaspruuni $2WCl_3 \cdot 3KCl$-na. Samataolised kaksiksoolad on saadud $MoCl_3$-lt ja vabas olekus alles eraldamatult $MoF_3$-lt. Nende näideteks oleksid $MoCl_3 \cdot 3KCl$ ja violetne $MoF_3 \cdot KF \cdot H_2O$. Huvitavaks kolmevalentse uraani derivaadiks on tema tumepruun kaksikühend väävelhappega — $U_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$.

17) N e l j a v a l e n t s e t e elementide derivaatidest on kroomilt tänini saadud vaid d i o k s ü ü d h ü d r a a t koostisega $CrO_2 \cdot 2H_2O$ (Sconzo, 1933. a.). Ta moodustub $K_2Cr_2O_7$ reageerimisel KJ-ga, lahust hapustamata, ja on vees raskesti lahustuv pruun pulber. Kroomi analoogide d i o k s ü ü d i d ($EO_2$) moodustuvad vaheprodukti-dena vastavate metallide reageerimisel hapnikuga ja neid võidakse saada samuti nende kõrgemate oksüüdide ($EO_3$) ettevaatlikul redutseerimisel. Pruunikasvioletse $MoO_2$, pruuni $WO_2$ ja pruunikasmusta $UO_2$ tekkesoojused on vastavalt 143, 131 ja 270 kcal dioksüüdi gramm-molekuli kohta. Kõik nad on vees lahustumatud, omavad n õ r k a l u s e l i s e iseloomu ja lähevad õhus kuumutamisel kergesti üle vastavaiks trioksüüdideks (peale U, mis annab $U_3O_8$). Happeis raskesti lahustuv $MoO_2$ juhib elektrit üsna hästi. Uraandioksüüd omab väga kõrge sulamistäpi — 2176°.

18) Oma koostiselt analoogilistest hallidest v ä ä v e l ü h e n d i t e s t esineb looduses $MoS_2$, mis on tähtsaimaks molübdeeni maagiks. $MoS_2$ tähtsamad tööstuslikud lademed asetsevad Austraalias, Põhja-Ameerikas ja Norras. $WS_2$ võidakse saada $WS_3$ kuumutamisel õhu ligipääsuta. Need sulfiidid on mõlemad vees lahustumatud ja selle suhtes täiesti püsivad. Seevastu laguneb elementide otsesel ühinemisel (kuumutamisel) moodustuv hallmust $US_2$ aeglaselt vees ja kiirelt happeis. Eriti ägedalt reageerib ta $HNO_3$-ga. Õhu käes hõõgkuumutamisel põlevad kõik kolm sulfiidi ($ES_2$) hõlpsasti, moodustades vastavalt $MoO_3$, $WO_3$ ja $U_3O_8$. $MoS_2$ kasutatakse mõnikord kõrge surve all töötavate hõõrduvate masinaosade määrimiseks.

19) Dioksüüdidele $EO_2$ vastavaist s o o l a d e s t on Mo-lt ja W-lt peaaegu eranditult tuntud kloriidid. $MoO_2$ ja kloori reageerimisel kuumutades moodustuv pruun $MoCl_4$ sublimeerub kergesti kollase aurudena. Seevastu on hallpruun $WCl_4$ mittelenduv. Tema kristalle võidakse saada $WCl_6$ aurude tugeval kuumutamisel

vesiniku voolus. Nad on väga hügroskoopsed ja lagunevad vee toimel. Analoogilised omadused on ka mustal $WJ_4$-l.

20) Katioonist $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ tuletuvad soolad moodustuvad metallilise uraani (või $UO_2$) lahustumisel happeis, mis pole samaaegselt oksüdeerijad. Kõik nad omavad üsna tugevaid r e d u t s e e r i v a i d omadusi ja on, nagu teisedki lahustuvad uraani derivaadid, väga mürgised. Nende lahused on rohelise värvusega ($U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-iooni värvus) ja hägunevad säilitamisel aeglaselt raskesti lahustuvate aluseliste soolade osalise eraldumise tagajärjel. Halogeenide soolasid saadakse ka otsesel elementide ühinemisel. Neist sulab roheline $UF_4$ u. 1000° t°-l ja on vees peaaegu lahustumatu. $UCl_4$ moodustab tumerohelised metalli läikega kristallid. Ta sulab 567° t°-l, keeb 618° t°-l ja lahustub vees, vedeliku tugevasti kuumenedes. Oma omadustelt on temaga väga sarnased ka pruunikasmust $UBr_4$ ja must $UJ_4$. Teistest neljavalentse uraani sooladest tuleb mainida vees üsna hästi lahustuvat sulfaati, mis eraldub lahuseist tumerohelise kristallhüdraadina, olenevalt tingimustest, koostisega $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ või $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Leeliste toimides $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-soolade lahuseisse eraldub mahukas punakaspruun h ü d r o k s ü ü d $[U(OH)_4]$, mis oksüdeerub juba õhuhapniku toimel uraanhappeks.

21) Kõnealuse rühma tundmaõpitud v i i e v a l e n t s e t e elementide ühendite arv on võrdlemisi väike. Uraani ja kloori ühinemisel moodustuv kõrvalprodukt $UCl_5$ kujutab endast peegelduvas valguses rohelisi ja läbivas punaseid kristalle, mis juba harilikel temperatuurel siirduvad aeglaselt $UCl_4$-ks, lõhmates kloori. Volframpentakloriidi ($WCl_5$) võidakse saada volframheksakloriidi ($WCl_6$) korduval destilleerimisel vesiniku voolus, $MoCl_5$ — Mo-pulbri kuumutamisel kloori voolus. Mõlemad viimased kloriidid on rohekasmustad kristalsed ained, mis sulavad 248° resp. 194° t°-l ja keevad 276° resp. 268° t°-l lagunemata. Nende aurude ($WCl_5$-l rohekaskollane ja $MoCl_5$-l tumepunane) tihedused näitavad harilikke molekulkaale, mis vastavad valemile $ECl_5$. Volframil on kloriidi kõrval tuntud veel pruunikasvioletne $WBr_5$, mis sulab 276° ja keeb 333° t°-l osaliselt lagunedes. Huvitav on, et $MoCl_5$ ei juhi tegelikult elektrit tahkes ega sulas olekus.

Vee toimel lagunevad $WCl_5$ ja $MoCl_5$ skeemi

$$ECl_5 + H_2O = EOCl_3 + 2HCl$$

kohaselt. Eriti ägedalt kulgeb reaktsioon $MoCl_5$ puhul. Kui lahused sisaldavad samaaegselt mõnede ühevalentsete metallide kloriide, võib neist lahuseist eraldada rohelise värvusega kristalseid kaksiksooli, näiteks $WOCl_3 \cdot 2KCl$ ja $MoOCl_3 \cdot 2KCl$. Samale tüübile $EOHal_3 \cdot 2MHal$ vastavad kaksikühendid on tuntud ka vabas olekus mittesaadud $MoOF_3$-l, $MoOBr_3$-l ja $CrOCl_3$-l. Soolad $CrOCl_3 \cdot 2MCl$ on ainukesed senini tuntud kroomiderivaadid, kus selle elemendi v i i e v a l e n t s u s t võib täiesti kindlaksmääratuks pidada.

$NH_4OH$ toimel viievalentse molübdeeni derivaatidesse langeb välja tumepruun $MoO(OH)_3$ sade. Kuumutades teda $CO_2$ voolus võidakse saada lillakasmust $Mo_2O_5$. Volframi puhul pole analoogiline oksüüd veel täpselt kindlaks määratud.

Kroomi alarühma elementidele on kõige iseloomustavamad niisugused

derivaadid, kus need elemendid esinevad kuuevalentseina. Mõned nende trioksüüdide ($EO_3$) omadused on kõrvutatud alljärgnevas.

| Oksüüd | $CrO_3$ | $MoO_3$ | $WO_3$ | $UO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Tekkesoojus elementidest (kcal/g-mol) . . . . . | 148 | 180 | 194 | 293 |
| Värvus harilikes tingimustes | tumepunane | värvusetu | helekollane | oranž |
| Sulamistemperatuur . . . . | 198° | 795° | 1473° | laguneb |
| Keemiline iseloom . . . . | happeline | happeline | happeline | amfoteerne |

Kroomtrioksüüd ei moodustu elementide otsesel ühinemisel ja seepärast saadakse teda vaid kaudsel teel, lähtudes tema sooladest. Olles tüübiline happeline anhüdriid, tõmbab $CrO_3$ endasse energiliselt õhuniiskust ja lahustub kergesti vees, moodustades ainult lahuseis tuntud kroomhappe — $H_2CrO_4$ ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$). Kroomhappeanhüdriid ($CrO_3$) on mürgine ja on äärmiselt tugev oksüdeerija. Kuumutamisel üle oma sulamistäpi laguneb ta, eraldades hapnikku. Seevastu keeb $MoO_3$ 1155° t°-l lagunemata.

***Katse 50.*** $CrO_3$ saamine. 10 ml $K_2Cr_2O_7$ küllastatud lahusele lisandatakse vähehaaval 15 ml kontsentreeritud $H_2SO_4$, kasutades veega jahutamist. Jahutunud lahusest filtritakse moodustunud punased $CrO_3$ kristallid läbi klaas- või asbestvatiga varustatud lehtri.

***Katse 51.*** $CrO_3$ oksüdeerivad omadused. Osa eelmises katses saadud kristalle asetatakse kuiva portselankaussi ja tilgutatakse nende peale pipetist mõned tilgad etüülalkoholi (või veel parem — metüülalkoholi). Viimane süttib kohe põlema.

Molübdeeni ja volframi trioksüüdid moodustuvad nende metallide või ühendite hõõgkuumutamisel õhus. $MoO_3$ ja $WO_3$ lahustuvus vees on väga väike (0,4 resp. 0,2 g liitris). Mõlemad oksüüdid lahustuvad aga kergesti leelistes, moodustades molübdeen- ($H_2MoO_4$) ja volfram- ($H_2WO_4$) hapete soolasid. Viimased on vabas olekus vees peaaegu lahustumatud valged ($H_2MoO_4$) või kollased ($H_2WO_4$) pulbrid. Kuumutamisel lõhmavad mõlemad happed kergesti vee ja lähevad üle vastavaiks trioksüüdideks.

Uraani või tema ühendite hõõgkuumutamisel õhus moodustub mitte $UO_3$, vaid rohekasmust oksüüd $U_3O_8$ (s. o. $UO_2 \cdot 2UO_3$), millena esinebki uraan harilikult oma looduslikes maakides. Seepärast võidakse uraantrioksüüdi saada vaid kaudsel teel — lagunemiseni kuumutades mõningaid temast tuletuvaid soolasid. Uraantrioksüüdi keetmisel veega moodustub tegelikult lahustumatu oranžkollane hüdraat $UO_2(OH)_2$ (teisiti — uraanhape, $H_2UO_4$). Ka leeliste toimel ei lähe $UO_3$ lahusesse, sest

seejuures moodustuvad uraanhappesoolad on vees lahustumatud. Seevastu lahustavad happed kergesti $UO_3$, moodustades rohekaskollase värvusega iooni $UO_2^{\cdot\cdot}$ (nn. *uranüüli*) soolasid. Enamik viimaseist kristallub hästi ja lahustub kergesti vees. Neist on uranüülnitraat $[UO_2(NO_3)_2]$ kõige harilikum müügil olev uraanipreparaat. Teda tarvitatakse peamiselt keraamikas ja fototehnikas.

Reas Cr — Mo — W — U väheneb hapete $H_2EO_4$ tugevus kiiresti, kusjuures $UO_2(OH)_2$ leelisesed omadused ületavad juba happelisi. Enamik nende sooladest lahustub vees raskesti. Sagedamini esinevaist metallide derivaatidest on hästi lahustuvad: *kromaatidest* vaid $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ ja $Ca^{\cdot\cdot}$, *molübdaatidest* ja *volframaatidest* — ainult $Na^{\cdot}$ ja $K^{\cdot}$; *uranaatidest* on isegi nende kahe katiooni omad vees tegelikult lahustumatud. *Kromaadid* omavad tavaliselt $CrO_4''$-iooni helekollase värvuse, *molübdaadid* ja *volframaadid* on värvusetud. Na-molübdaati tarvitatakse värvimis-, keraamika- ja kummitööstuses, $Na_2WO_4$ — tekstiiltööstuses ja fotograafias, $CaWO_4$ — röntgenitehnikas (valgustundlikkude ekraanide valmistamisel). Samuti leiavad molübdeeniühendid üsna laialdast kasutamist katalüsaatoritena mitmesuguste reaktsioonide puhul, mis kulgevad vaba vesiniku osavõtul.

***Katse 52.*** $CrO_4''$ *sadestusreaktsioon.* $H_2CrO_4$ iseloomustamiseks on eriti tähtsad tema raskesti lahustuvad $Ba^{\cdot\cdot}$- (kollased) soolad, samuti $Pb^{\cdot\cdot}$- (kollased) ja $Ag^{\cdot}$- (pruunikaspunased) soolad.

Kolme katseklaasi valatakse $^1/_3$ $K_2CrO_4$-lahust ja lisandatakse siis ühele veidi $BaCl_2$-, teisele $Pb(CH_3COO)_2$- ja kolmandale $AgNO_3$-lahust. Kohe sadestuvad vastavad kromaadid.

22) Uraani püsivaimat oksüüdi $U_3O_8$ võib keemiliselt seisukohalt vaadelda kui uraani uraanhappesoola — $U(UO_4)_2$. Viimane valem näitab, et ta tuletub $U(OH)_4$-st kui leelisest ning $UO_2(OH)_2$-st kui happest ja sisaldab endas üheaegselt erinevate valentsidega uraaniaatomeid. Samataolise struktuuri omab arvatavasti ka volframi violetne oksüüd $W_4O_{11}$, mis moodustub $WO_2$ ja $WO_3$ segu hõõgkuumendamisel mõne indiferentse gaasi atmosfääris (segu võetud molekulaarses vahekorras 1 : 3).

Peale $H_2EO_4$ tüüpi hapete on kroomil ja tema analoogidel olemas veel üldisele valemile $H_2E_2O_7$ vastav hape, mis on oma ehituselt analoogiline pürovääveihappele. Suurima tähtsuse neist omab *dikroomhape* — $H_2Cr_2O_7$, mis ise on tuntud ainult lahuseis, seevastu on tema soolad — *dikromaadid*, eriti $K_2Cr_2O_7$ ja $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$, harilikemaiks kroomipreparaatideks ja lähteaineiks kõigi teiste selle elemendi ühendite saamisel. Mõlemaid soolasid kasutatakse rohkel määral naha-, tekstiil-, lakkvärvi- ja keemiatööstuses ning farmaatsias kui ka mujal. Tehnikas toodetakse neid otse looduslikust kroomraudkivist, seda vastavalt

keemiliselt töödeldes. Dikromaatide lahustuvus on üldiselt kõrgem kui vastavatel kromaatidel. Nii tahkes olekus kui ka lahuseis on enamik dikromaate $Cr_2O_7''$-iooni tõttu punakasoranži värvusega. Ülalesitatud kaalium- ja naatriumsoolade kõrval leiab tegelikku rakendamist (peamiselt tsinkograafias) samuti ammooniumdikromaat — $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

23) Näiteks $K_2Cr_2O_7$ saamiseks looduslikust kroomraudkivist sulatatakse viimane esmalt $K_2CO_3$-ga õhu käes lubja manulusel, kusjuures reaktsiooni

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8K_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 8CO_2$$

kulgemisel moodustub kaaliumkromaat. Samaaegselt moodustuv $CaCrO_4$ viiakse üle kaaliumsoolaks sulatise töötlemisel $K_2CO_3$-lahusega:

$$CaCrO_4 + K_2CO_3 = K_2CrO_4 + CaCO_3\downarrow$$

Kui $K_2CrO_4$-lahus on sadestunud $CaCO_3$-st ja $Fe_2O_3$-st ära filtritud, koondatakse see lahus aurutamise teel ja hapustatakse siis $H_2SO_4$-ga. Seejuures kristallub $K_2Cr_2O_7$, mis moodustub $K_2CrO_4$-st reaktsioonil:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Kaaliumkromaat viiakse üle dikromaadiks, et saada kristallumisel suuremat saagist, sest $K_2Cr_2O_7$ on vees märksa vähem lahustuv kui $K_2CrO_4$.

*Katse 53.* K r o o m r a u d k i v i t ö ö t l e m i n e. Laboratoorseis tingimustes on kõige hõlpsam sulatamist teostada sel teel, et kasutatakse $KNO_3$ oksüdeerijana. Väikeses tiiglis sulatatakse ja siis kuumendatakse tugeval põletil minutit 10—15 hästi peenestatud ja segatud lähteaineid, võttes selleks otstarbeks 1 g kroomraudkivi kohta u. 2 g $K_2CO_3$ ja 1 g $KNO_3$. Saadud kollane suland, mis sisaldab kõike kroomi kaaliumkromaadina, lahustatakse vees. Lahus filtritakse $Fe_2O_3$-st, hapustatakse $H_2SO_4$-ga, koondatakse ja jäetakse kristalluma. Tulemusena moodustuvad oranžpunased $K_2Cr_2O_7$ kristallid. Kroomraudkivi puudumisel võib teda asendada kroomoksüüdiga. Sel juhul on filtrimine üleliigne.

*Katse 54.* K r o o m m a a r j a s a a m i n e. Kroommaarjas saadakse K-dikromaadist lähtudes viimase soojendamisel kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga. Seejuures moodustub reaktsiooni

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 8H_2O$$

kulgemisel kaalium- ja kroomsulfaadi ekvivalentsete koguste segu, mis annab vähese vee lisandamisel kroommaarja. Laboratoorseis tingimustes on reaktsiooni kõige soodsam teostada mõne redutseerija, näit. alkoholi manulusel. Sel juhul ei eraldu vaba hapnik, vaid see kulub alkoholi oksüdeerimiseks.

Klaasis lahustatakse 10 g $K_2Cr_2O_7$ 100 ml-s vees. Lahusele lisandatakse 15 ml kontsentreeritud $H_2SO_4$ ja seejärel segamisega väga väikeste annustena etüülalkoholi, kuni lahus muutub roheliseks (alkoholi kulub selleks u. 10 ml). Kui siis lahust on pisut tihnatud, jäetakse ta kristalluma. Pärast jahtumist eralduvad kroommaarja violetsed kristallid.

24) Kroom- ja dikroomhape on esimesiks liikmeiks kroomile ja tema analoogidele iseloomustavas nn. i s o p o l ü h a p e t e reas; nende hapete üldvalemiks on $H_2O \cdot xEO_3$,

mis on tuntud sooladena $M_2O \cdot xEO_3$. Kui $x = 1$, saadakse derivaadid $M_2EO_4$, kui $x = 2$, siis $M_2E_2O_7$, kui $x = 3$, $M_2E_3O_{10}$ jne. Eriti kuuevalentse uraani derivaatide lahuseis toimuvate mitmesuguste reaktsioonide puhul moodustuvad peaaegu alati mitte lihtsad uranaadid ($M_2UO_4$), vaid uraanile palju iseloomulikumad d i u r a n a a d i d ($M_2U_2O_7$). Viimaseist sooladest kasutatakse Na-soola (nn. kollast uraani) selleks, et klaasi rohekaskollaseks värvida.

*Katse 55.* $UO_2^{\cdot\cdot}$ ü l e m i n e k $U_2O_7''$-ks. $UO_2(NO_3)_2$-lahusega katseklaasi lisandatakse KOH-lahust liiaga. Kohe moodustub amorfne kollane, vees peaaegu lahustumatu $K_2U_2O_7$ sade. Reaktsioon kulgeb võrrandi

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6KOH = K_2U_2O_7 \downarrow + 4KNO_3 + 3H_2O$$

järgi.

D i k r o m a a t i d e lahused näitavad lakmuse suhtes haput reaktsiooni. Tingitud on see sellest, et $Cr_2O_7''$-ioon reageerib veega, moodustades $H^{\cdot}$ ja $CrO_4''$-ioone, vastavalt tasakaalule:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2CrO_4''$$

Nagu nähtub võrrandist, peaks lahusele hapete (s. o. $H^{\cdot}$-ioonide) lisandamine nihutama tasakaalu vasakule; ümberpöördult, leeliste ($OH'$) lisandamine — paremale. Seetõttu ongi dikromaatidest kerge saada kromaate ja vastupidi, näiteks reaktsioonide

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$
$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

kohaselt.

25) Dikromaadi ja vee vahel toimuva pöördreaktsiooni tasakaalukonstandi jaoks on määratud järgmine suurus:

$$\frac{[CrO_4'']^2[H^{\cdot}]^2}{[Cr_2O_7'']} = 8 \cdot 10^{-15}$$

Konstandi väike suurus näitab, et $Cr_2O_7''$-iooni hüdrolüüs toimub vaid võrdlemisi väikeses astmes.

Silmas pidades $Cr_2O_7''$-iooni ebapüsivust, on kroomhapete soolad h a p u s k e s k k o n n a s t u g e v a d o k s ü d e e r i j a d. Nii oksüdeeruvad nende toimel kergesti juba külmalt $H_2S$, $H_2SO_3$ ja HJ, kuumutamisel isegi HBr ja HCl. Et külmalt küllastatud $K_2Cr_2O_7$-lahuse ja kontsentreeritud $H_2SO_4$ segul (1 : 1) on väga tugevad oksüdeerivad omadused, siis kasutatakse teda tihti laboratooriumides klaasnõude ja riistade pesemiseks.

Kuna kuuevalentse kroomi derivaadid redutseeruvad hapus keskkonnas kergesti neis tingimustes püsivaiks $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-sooladeks, on l e e l i s e s e s keskkonnas pilt vastupidine: kromitid oksüdeeruvad üsna kergesti kromaatideks. Oksüdatsiooniprotsess kulgeb kergesti vabade halo-

geenide kui ka vesinikülihapendi ja teiste manulusel. õhuhapniku toimel ta aga siiski ei kulge.

*Katse 56.* Üleminek: kromaat $\rightleftarrows$ dikromaat. Et $CrO_4''$- ja $Cr_2O_7''$-ioonide värvused on erinevad, on vaadeldava tasakaalu nihkumine kergesti jälgitav värvuse muutuse järgi. Kahte katseklaasi valatakse $K_2Cr_2O_7$-lahust, kahte järgmisse $K_2CrO_4$-lahust. Kummastki lahusest jäetakse üks katseklaasi võrdluseks, kahte teise aga lisandatakse KOH resp. $H_2SO_4$. Lahuste värvuste muutused tõendavad toimunud tasakaalu nihkumist.

*Katse 57.* Dikromaadi reduktsioon. Kuuevalentse kromaadi derivaatide reduktsiooni on hapus keskkonnas kerge jälgida värvuse muutuse järgi punakasoranžist ($Cr_2O_7''$-ioon) roheliseks või violetseks ($Cr'''$-ioon). Katseklaasi valatakse veidi hapustatud $K_2Cr_2O_7$-lahust ja lisandatakse siis veel $Na_2SO_3$-lahust liiaga. Kohe toimub viimase oksüdatsioon, millega kaasub lahuse värvuse muutumine. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 58.* HCl oksüdatsioon. See reaktsioon on huvitav selles suhtes, et ta toimub vaid soojendamisel ja on seetõttu sobiv kloori saamiseks väikestes kogustes, sest soojendamise katkestamisel katkestub ka kloori eraldumine. Katseklaasi lisandatakse kangele $K_2Cr_2O_7$-lahusele kontsentreeritud HCl liiaga. Külmalt ei ole kloori (kontroll lõhna järgi) eraldumist märgata, kuumutamisel muutub see aga täiesti märgatavaks. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 59.* Kromiti oksüdatsioon. Mingile kolmevalentse kroomi lahusele lisandatakse leelist liiaga ja seejärel veidi 3%-list $H_2O_2$-lahust. Segu soojendatakse põletil kuni kromiti rohelise värvuse muutumiseni kromitile iseloomustavaks helekollaseks. Reaktsiooni võrrand?

26) Väga tugevate redutseerijate toimel võivad kuuevalentse kroomi derivaadid redutseeruda ka neutraalses ja isegi nõrgalt leeliseses keskkonnas. Nii toimub soojendamisel analüütilises keemias väga tähtis reaktsioon — vastastikune toime nende ja ammooniumsulfiidi vahel:

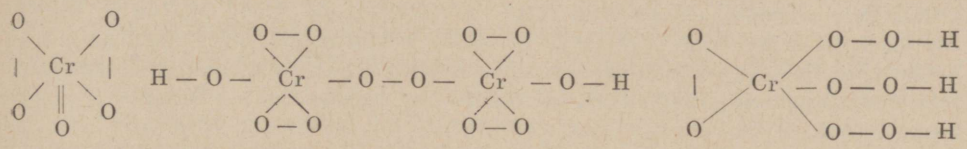
$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3S + 4KOH + 6NH_4OH$$

*Katse 60.* $MoO_3$ ja $WO_3$ redutseerimine. Vastandina kroomile võib kuuevalentset Mo ja W redutseerida hapus keskkonnas ainult tugevate redutseerijatega. Nii kulgeb protsess vesiniku toimel *in statu nascendi*, karakteersete värvustega madalaastmeliste oksüdatsiooniproduktide moodustumisega.

$(NH_4)_2MoO_4$-lahusega katseklaasi lisandatakse HCl ja siis veel tsinki. Vastavalt molübdeeni pidevale reduktsioonile värvub lahus alguses siniseks, seejärel roheliseks ja viimaks pruuniks. Analoogiliselt kulgeb reaktsioon volframi derivaatidega, ainult selle vahega, et viimasel juhul on tarvilik võtta kontsentreeritud HCl suure liiaga.

27) Kõigile kroomi alarühma elementidele on iseloomustav ülihapendiliste ühendite moodustamine $H_2O_2$ toimel. Kroomi puhul on sinise peroksüüdi $CrO_5$ kõrval tuntud veel peroksühapped — vastavalt $HCrO_6$ (või $H_2Cr_2O_{12}$) ja $H_3CrO_8$. Nende ühendite keemiliste ja magnetiliste omaduste uurimise tulemused

kõnelevad (kuid ilma nende molekulkaale määramata) järgmiste struktuurvalemite kasuks:



Nii erineb kroomi valents mõlemas peroksühappes.

Nendest on esimese happe soolad sinised, teise omad punased. Olenevalt tingimustest moodustuvad ühed või teised, kusjuures mõnesid neist on eraldatud ka vabas olekus. Ettevaatlikult 30%-lise $H_2O_2$ lisandamisel $0^0$-ni jahutatud $K_2Cr_2O_7$-lahusele võidakse saada sinivioletseid $KCrO_6 \cdot H_2O$ kristalle. Vastandina sellele, juba harilikul temperatuuril aeglaselt lagunevale ühendile on $K_3CrO_8$ pruunikaspunased kristallid harilikes tingimustes küllalt püsivad ja lagunevad (plahvatades) kiiresti vaid üle $170^0$ tõusval $t^0$-l. Neid võidakse saada 30%-lise $H_2O_2$ toimel suureliialiselt KOH-d sisaldavasse $K_2CrO_4$-lahusesse. Vesilahuseis on kõik kaaliumperoksükromaadid ebapüsivad ja lagunevad kiiresti, eraldades hapnikku ning moodustades $CrO_4''$-ioone (leeliseses keskkonnas) või $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-ioone (hapus). Mõnevõrra enam on kroomperoksüüd püsiv eetrilahuses.

***Katse 61.*** Kroomperoksüüdi moodustumine ja lagunemine. Seda reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias lahuseis olevate kuuevalentsete kroomiühendite tõestamiseks.

Katseklaasis olevale lahjendatud $H_2SO_4$-lahusele lisandatakse võrdne ruumala 3%-list $H_2O_2$ ja seejärel veidi eetrit. Kui nüüd lahusele lisandada mõned tilgad mingit kromaadi või dikromaadi lahjendatud lahust ja seda lahust loksutada, siis moodustub kohe kroomperoksüüd, mis lahustub eetrikihis, seda siniseks värvides. Seismisel kaob sinine värvus aegamööda, veekiht aga muutub roheliseks kroomperoksüüdi lagunemise tagajärjel:

$$4CrO_5 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 7O_2$$

**28)** Molübdeeni ja volframi peroksü-ühendid vastavad esijoones tüübile $M_2EO_x$, kus $x$ muutub 5-st 8-ni. Kõik nad tuletuvad kuuevalentsetest elementidest ja sisaldavad happeradikaalis 1—4 üksikuid hapniku aatomeid asendavat peroksüüdirühma — O — O —. Punane $Na_2MoO_8$ saadakse 30%-lise $H_2O_2$ toimel küllastatud $Na_2MoO_4$-lahusesse $0^0$ $t^0$-l. See ühend plahvatab kuumutamisel suure hooga, toatemperatuuril aga lõhmab ta aeglaselt hapnikku, üle minnes kollaseks $Na_2MoO_6$-ks. Viimane laguneb plahvatusega vaid kuumutamisel kuni $200^0$-ni. Vesilahuseis lagunevad kõik molübdeeni- ja volframiühendid enam-vähem kiiresti, eraldades hapnikku.

***Katse 62.*** Peroksümolübdeenhappe moodustumine. Portselankausis olevale $(NH_4)_2MoO_4$ kristallikesele lisandatakse mõned tilgad kontsentreeritud $NH_4OH$ ja seejärel veidi 3%-list $H_2O_2$-lahust. Vedelik värvub seejuures oranžpunaseks peroksümolübdeenhappe ammooniumsoola moodustumise tagajärjel.

**29)** Peroksüüdseist ühendeist on uraanile iseloomustav kõigepealt peroksüüdhüdraat $UO_4 \cdot 3H_2O$, mis sadestub $H_2O_2$ toimides $UO_2(NO_3)_2$ küllastatud lahusesse. Kui seda ühendit kuumutada kuni $100^0$-ni, toimub ühe molekuli vee eraldu-

mine, edasisel kuumutamisel laguneb ühend, eraldades hapnikku (mis näitab vaba $UO_4$ ebapüsivust). Peroksühappesooladest, mida võib saada $H_2O_2$ ja leelise toimel $UO_2(NO_3)_2$-lahusesse, on uraanile kõige iseloomulikumad tüübid $M_4UO_8$ ja $M_2UO_6$. Nii ühed kui teised soolad eralduvad tavaliselt kristallveega. Sageli annavad nad ka liitühendeid $H_2O_2$-ga või $UO_4$-ga, mis tihti viib komplitseerituma koostisega peruranaatide moodustumisele. Kõigis oma peroksüüdseis derivaatides on uraan nähtavasti kuuevalentne.

$CrO_3$ ja gaasilise HCl vastastikusel toimel reaktsiooni $CrO_3 + 2HCl = = CrO_2Cl_2 + H_2O$ järgi moodustub kromüülkloriid, punakaspruun vedelik, mis keeb 117° t°-l ja külmub —97° t°-l. $EO_2Cl_2$ tüüpi ühendid on tuntud ka Mo, W ja U puhul. Veega reageerivad nad järgmiselt:

$$EO_2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows EO_2(OH)_2 + 2HCl$$

Kroomi puhul on tasakaal tugevasti (tegelikult täielikult) nihutatud paremale, uraani puhul — vasakule, Mo ja W omavad vahepealse asendi. Vastupidiselt oma analoogidele on kromüülkloriid väga tugev oksüdeerija.

***Katse 63.*** Kromüülkloriidi saamine. Kuiva, ärajuhtiva toruga ning korgitud katseklaasi asetatakse 1 g $K_2Cr_2O_7$ ja niisama palju NaCl. Soolade segule valatakse veidi kontsentreeritud $H_2SO_4$ ja kuumutatakse katseklaasi, ärajuhtiva toru otsa esiotsa katseklaasi suunates. Viimasesse destilleerub reaktsioonil moodustuv kromüülkloriid. Peale destillatsiooni lõppu tilgutatakse mõned tilgad saadud destillaadist lahjendatud leeliselahusega klaasi, kus see (kromaadi moodustumise tagajärjel) värvub kollaseks.

Silmas pidades seda, et antud katsetingimustes ei moodustu kromüülbromiidi ega kromüüljodiidi, kasutatakse eelkirjeldatud reaktsiooni mõnikord keemilises analüüsis $Cl'$-iooni tõestamiseks $Br'$- ja $J'$-ioonide manulusel.

30) Peale kromüülkloriidi, mis on saadud kroomhappe mõlema hüdroksüüli asendamisel klooriga, on (sooladena) tuntud samuti kloorsulfoonhappele analoogiline ühealuseline klorokroomhape $CrO_2(OH)Cl$. Tema soolad moodustuvad kromaatide töötlemisel vähese kontsentreeritud HCl-ga. Hapus keskkonnas võib neid ümber kristallida, neutraalses ja leeliseses aga lagunevad nad vee toimel, moodustades reaktsiooni teel kloriide ja kroomhapet; näiteks:

$$KCrO_3Cl + H_2O = KCl + H_2CrO_4$$

Kloorkromaatidele analoogilisi ühendeid tuntakse ka teistelt halogeenidelt.

***Katse 64.*** Kaaliumklorokromaadi moodustumine. Väikesse keeduklaasi, kuhu on asetatud 10 g peenestatud $K_2Cr_2O_7$, lisandatakse mõni ml kontsentreeritud HCl ja soojendatakse klaasi sisu kuni 60°-ni. Seejärel segatakse sinna lisaks veel kontsentreeritud HCl, kuni kogu dikromaat on lahustunud. Pärast vedeliku jahtumist eralduvad temast punased $KCrO_3Cl$-kristallid.

31) Teiste halogeenide kromüülkloriiditaolisi derivaate ei ole kroomilt teada. Seevastu moodustavad molübdeen ja volfram fluoriga, klooriga ja osaliselt broomiga mitte ainult $EO_2Hal_2$ vaid ka $EOHal_4$ tüüpi produkte. Näiteks võivad olla kollane

265° t°-l sulav ja kergesti lenduv $WO_2Cl_2$ ja punane $WOCl_4$ (sulamistäpp 209°, keemistäpp 232°). Nad moodustavad mõnede ühevalentsete metallide vastavate halogeensooladega kergesti kaksikühendeid, esijoones $EO_2Hal_2 \cdot 2MHal$ ja $EOHal_4 \cdot MHal$ tüüpi. Molübdeenhappe reageerimisel kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga võidakse samuti saada värvusetu, õhus laialivalguv kristalne m o l ü b d e n ü ü l i ($MoO_2^{\cdot\cdot}$) derivaat — $MoO_2SO_4$.

32) Kuna $MoO_2^{\cdot\cdot}$- ja $Wo_2^{\cdot\cdot}$-ioonide derivaadid on molübdeenile ja volframile vähe iseloomustavad, etendavad u r a n ü ü l i ($UO_2^{\cdot\cdot}$) rohkearvulised soolad uraani keemias tähtsat osa. Vesilahuseis on need soolad täiesti püsivad ja hüdrolüüsuvad vaid vähesel määral. Paljud uranüüli derivaadid [eriti $UO_2(NO_3)_2$] lahustuvad hästi mitte ainult vees, vaid samuti ka alkoholis ja eetris. Nad moodustavad mõnede ühevalentsete metallide vastavate sooladega kergesti kaksikühendeid.

33) U r a n ü ü l k l o r i i d eraldub lahuseist harilikult kollakasrohelise kristallhüdraadina $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$, uranüülnitraat — sidrunkollase $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-na, uranüülsulfaat — kollakasrohelise $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$-na. Kõik kolm soola lahustuvad kergesti vees. Ammooniumsulfiidi toimides nende lahuseisse langeb välja pruun $UO_2S$ sade — u r a n ü ü l s u l f i i d. See on vees peaaegu lahustumatu, kuid lahustub kergesti lahjendatud happeis. Õhu käes läheb ta niiskes olekus kergesti üle $UO_2(OH)_2$-ks.

34) Produkte, mida saadakse trioksüüdide $EO_3$ hapnikkude täielikul asendamisel halogeeniga, tuntakse ainult Mo, W ja U puhul. Nende elementide fluoriidid moodustuvad nende elementide otsesel ühinemisel fluoriga (U puhul vaid vähese Cl manulusel) ja kujutavad enestest, vastupidi $SF_6$-le, erakordselt reaktsioonivõimelisi aineid. Neid iseloomustavad füüsikalised omadused on kõrvutatud järgnevas tabelis:

| Fluoriid | $MoF_6$ | $WF_6$ | $UF_6$ |
|---|---|---|---|
| Värvus . . . . . | värvusetu | värvusetu | kollakas |
| Sulamistemperatuur . . | 18° | 2° | 69° (rõhu all) |
| Keemistemperatuur . . | 35° | 18° | 56° |

Nagu siit nähtub, on kõik kolm ainet väga kergesti sulavad ja väga lenduvad. Vaatamata $WF_6$ suurele molekulkaalule (ligemale 300) on ta harilikes tingimustes gaasiline, kuna veel raskem $UF_6$ sublimeerub kergesti juba nõrgal soojendamisel. Kõnealused fluoriidid lagunevad kergesti vee toimel, moodustades o k s ü f l u o r i i d e $EOF_4$ ja $EO_2F_2$.

35) $EHal_6$ tüüpi ühendid teiste halogeenidega on tuntud vaid volframilt. Tumevioletne $WCl_6$ moodustub elementide otsesel ühinemisel kuumutamise teel ja on kristalne aine, mis sulab 275° t°-l ja keeb 347° t°-l. Ta lahustub hästi alkoholis ja eetris, külmas vees ta aga tegelikult ei lahustu, kuid laguneb hõlpsasti vee soojendamise tagajärjel, moodustades $WOCl_4$ ja $WO_2Cl_2$. Analoogilisi omadusi evib ka sinakasmust $WBr_6$.

36) Kõnealuste elementide o k s ü h a l o g e n i i d i d e s t on teistest paremini tundma õpitud $WOCl_4$, mis sulab 209° t°-l ja keeb 232° t°-l. Seda ühendit võib kõige kergemini saada W ja $WO_2$ ekvivalentsete koguste kuumutamisel kloori voolus kuni 700—800°-ni. Pärast seda kui reaktsiooniprodukti on vaakuumis 200° t°-l destilleerimise teel puhastatud, eralduvad punased nõeljad kristallid — $WOCl_4$. Niiskes õhus lagunevad nad järk-järgult, moodustades volfram- ja soolhappe.

37) $EO_3$ oksüüdidele vastavaid s u l f i i d e tuntakse ainult molübdeenilt ja volframilt. Kui $H_2S$ juhtida molübdaatide ja volframaatide lahuseisse, toimub järkjärguline hapniku asendumine väävliga, kusjuures moodustub rida ühendeid; näiteks:

| $K_2WO_4$ | $K_2WSO_3 \cdot H_2O$ | $K_2WS_2O_2 \cdot H_2O$ | $K_2WS_3O \cdot H_2O$ | $K_2WS_4$ |
|---|---|---|---|---|
| värvusetu | kollakas | kollane | kollane | oranž |

Kõigile loetletud tüüpidele vastavad tiosoolad lahustuvad vees kergesti. Seepärast ei moodustu $H_2S$ läbijuhtimise protsessil mingit sadet. Kõnealuste ühendite $H_2S$-ga küllastatud lahuste tugeval hapustamisel lagunevad need ühendid skeemi kohaselt, näiteks:

$$K_2ES_4 + 2HCl = ES_3 + H_2S + 2KCl$$

Vees tegelikult lahustumatud $MoS_3$ ja $WS_3$ eralduvad seejuures tumepruunide sademetena. Mõlemad sulfiidid oksüdeeruvad kergesti, kui neid õhus kuumutada, hõõgkuumutamisel ilma hapniku juurdepääsuta lõhmavad nad väävli ja lähevad üle $ES_2$-ks.

Kui kõrvutada väävli ja kahe temale järgneva alarühma elementide omadusi, siis võib täheldada katseandmete täielikku vastavust elektronanaloogide õpetuse nõudeile: k õ r g e i m a valentsiga väävli derivaatides avaldub tema analoogia kroomi alarühma elementidega tugevamini kui seleeniga ja telluuriga; seevastu valitseb m a d a l a valentsiga ühendeis täielik analoogia reas S — Se — Te, kuna kroom ja teised tema alarühma liikmed kaotavad täielikult igasuguse sarnasuse väävliga.

Tõeliselt on happed $H_2EO_4$ tuntud kõigilt arutletavailt elementidelt, aga juba järgmine tüüp — $H_2E_2O_7$ — ainult väävlilt ja kroomi alarühma elementidelt. Väävlile ja kroomi alarühma liikmeile iseloomulikud $EO_2Cl_2$ tüüpi ühendid puuduvad aga jälle Se-l ja Te-l. Täpselt samuti on tundmatu $SO_3$-le analoogiline $SeO_3$, kuna kroomi ja kõigi temale järgnevate elementide oksüüde on hästi tundma õpitud.

Teisest küljest ei leia S-le, Se-le ja Te-le nii iseloomulikud vesinikühendid $EH_2$ endataolisi kroomi alarühmas. Täpselt samuti sarnanevad S, Se ja Te $EO_2$-oksüüdid ja neist tuletuvad $H_2EO_3$-happed, kuna kroomi alarühma elementide puhul osutuvad vastavad oksüüdid küllalt inertseiks ja omavad pigemini aluselise iseloomu.

# X. Perioodilise süsteemi viies rühm.

| V | | |
|---|---|---|
| | 7 | |
| | N | 5 |
| | 14,008 | 2 |
| | 15 | |
| | | 5 |
| | P | 8 |
| | 31,02 | 2 |
| 2 | 23 | |
| 11 | | |
| 8 | V | |
| 2 | 50,95 | |
| | 33 | 5 |
| | | 18 |
| | As | 8 |
| | 74,91 | 2 |
| 2 | 41 | |
| 11 | Nb | |
| 18 | 92,91 | |
| 8 | | |
| 2 | 51 | 5 |
| | | 18 |
| | Sb | 18 |
| | 121,76 | 8 |
| | | 2 |
| 2 | 73 | |
| 11 | | |
| 32 | Ta | |
| 18 | 180,88 | |
| 8 | | 5 |
| 2 | 83 | 18 |
| | | 32 |
| | Bi | 18 |
| | | 8 |
| | 209,00 | 2 |
| 2 | 91 | |
| 11 | | |
| 18 | Pa | |
| 32 | 231 | |
| 18 | | |
| 8 | | |
| 2 | | |

Neutraalsete aatomite elektronstruktuuri seisukohalt võib käesolevas rühmas märkida kahte alarühma. Üks neist haarab lämmastiku, fosfori, arseeni ja viimase analoogid, teine — vanaadiumi ja temale järgnevad elemendid.

Et elemendid N — Bi juba omavad välises kihis viis elektroni, võib oodata neilt tendentsi selle kihi täiendamiseks kuni oktetini. See tendents aga peab end ilmutama vähem teravalt kui vastavate kuuenda (O — Po) ja seitsmenda (F — J) rühma elementide puhul, milledel kuni kaheksaelektronilise konfiguratsioonini puudub vaid üks resp. kaks elektroni. Seoses sellega võiks oodata, et metalloidsed omadused avalduvad näiteks fosforil nõrgemini kui väävlil ja klooril. Teisest küljest peab elektronide äraandmine neutraalseilt aatomeilt toimuma siin kergemini ja püsivus näiteks hapnikühendeil olema suurem kui vastavail VI ja VII rühma elementidel.

Nagu kroom, mangan ja nende analoogid, omavad ka vanaadium ja temale järgnevad elemendid väliskihis ainult kaks elektroni; sellest on tingitud viimaste edasise külgeliitmise tendentsi puudumine. Ühtlasi võib oodata, et vanaadium ja tema analoogid peavad oma kõrgeima valentsiga derivaatide poolest tunduvalt sarnanema fosforiga.

**§ 1. Lämmastik.** Esimesed vihjed lämmastikule kui erilisele ainele pärinevad Priestley'lt (1772. a.), kuid tema elementaarse loomuse tõestas alles Lavoisier, kes andis kõnealusele elemendile nimetuse — azoot *).

Maakera koores arvatakse lämmastikku sisalduvat 0,04%. Suurim osa temast (peaaegu $4 \cdot 10^{15}$ t)

*) Kreekakeelsest sõnast ἄζωτικός = elutu, elu mittesoodustav.

on koondunud atmosfääri, mille põhilise massi (kaalu järgi 75,5%) moodustabki v a b a lämmastik ($N_2$). Komplitseeritud orgaaniliste derivaatidena kuulub ta ka kõigi elavate organismide koostisse. Viimaste suremise ja sellele järgneva kõdunemise tulemusena moodustuvad jäänuseist lihtsamad lämmastikuühendid, mis võivad soodsail tingimustel (peamiselt niiskuse puudumisel) koguneda oma tekkimispaika. Nimelt säärane on nähtavasti ka looduslike salpeetrilademete ($NaNO_3$) sugenemine (merevetikaist) Tšiilis; sel salpeetril on s e o t u d lämmastiku (s. t. lämmastikuühendeina) saamise tähtsaima allikana suur tööstuslik tähtsus.

Vaba lämmastiku kui niisuguse praktiline kasutamine on väga piiratud. Kõige tähtsamaks osutub tema kasutamine elektrotehnilises tööstuses nn. poolvatt-elektrilampide täitmiseks. Seevastu omavad lämmastikuühendid hiiglasuure tähtsuse bioloogias ja neid kasutatakse laialdaselt mitmesuguseis tööstusharudes. Suurim hulk neist leiab tarvitamist mineraalväetistena ja lõhkeainete-tööstuses.

Et vaba lämmastik sisaldub õhus, seisneb tema saamine hapniku ja teiste atmosfääri osiste eraldamises. Tehnikas teostub see vedela õhu järjekindlal aurumisel („fraktsioneerival destillatsioonil") eriseadeldistes. Seejuures saadakse samaaegselt ka hapnikku ja väärisgaase.

1) Laboratoorseis tingimustes saadakse vaba lämmastikku kõige sagedamini $KNO_3$ ja rauapuru segu hõõgkuumendamisel või ammooniumnitriti kuumutamisel (laguneb sel puhul skeemi $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ järgi). Õhulämmastiku saamist (ühes väärisgaasidega) laboratoorseis tingimustes võib kombineerida lihtsas seadeldises, kasutades seda tõsiasja, et vask ühineb $NH_4OH$ manulusel kergesti juba harilikul temperatuuril hapnikuga. Kõrge klaassilinder täidetakse vaselaastudega ja riputatakse temale tilkhaaval $NH_4OH$-lahust. Kui nüüd läbi silindri juhitakse aeglane õhuvool, siis seob vask kogu hapniku. Saadud lämmastiku puhastamiseks ammoniaagist juhitakse ta läbi kas veega või lahja $H_2SO_4$-ga täidetud pesupudeli.

***Katse 1.*** L ä m m a s t i k u  s a a m i n e $KNO_3$-st. Koostatakse aparatuur joon. 17 kohaselt. Katseklaasi asetatakse segu 3 g $KNO_3$ kristallidest ja 60 g rauaviilmeist (ei ole soovitav võtta Fe pulbrit ja palju $KNO_3$, sest siis kulgeks reaktsioon liiga ägedalt). Katseklaasi korgiava ette asetatakse tükk vatti, et takistada soolaterakeste väljakargamist. Seejärel hakatakse katseklaasi aeglaselt soojendama. Reaktsiooni

$$6KNO_3 + 10Fe = 3K_2O + 5Fe_2O_3 + 3N_2$$

tulemusena eraldub lämmastik ühtlase vooluna ja kogutakse veega täidetud silindrisse (või klaasi). Kui saadud gaasi pista põlev pird, võib veenduda selles, et lämmastik ei toeta puidu põlemist.

*Katse 2.* Lämmastiku saamine $NH_4NO_2$-st. Ammooniumnitriti asemel võib kasutada enam tarvitatavate soolade — $NaNO_2$ ja $NH_4Cl$ segu, sest nende vahel toimuval reaktsioonil

$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightleftarrows NaCl + NH_4NO_2$$

moodustub osaliselt $NH_4NO_2$, mille järgnev lagunemine nihutab tasakaalu kogu aeg paremale.

Tilklehtriga ja ärajuhtetoruga varustatud suurde kolbi valatakse (mitte üle $^1/_4$ kogu ruumalast) külmalt küllastatud $NH_4Cl$-lahust, tilklehtrisse — samuti külmalt küllastatud $NaNO_2$-lahust. Soojendatud kolbi lastakse tilkhaaval $NaNO_2$-lahust. Seepeale algab kohe $N_2$ eraldumine, millega kaasub kolvi sisu vahutamine. Kui gaasi on tarvis puhastada reaktsioonil moodustuvaist lämmastikoksüüdide jälgedest, juhitakse ta pesupudelis läbi dikromaatlahuse ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Nagu eelmiseski katses, kogutakse $N_2$ ka siin klaassilindrisse ja proovitakse põleva pirruga.

$N_2$ on harilikes tingimustes värvusetu ja lõhnatu gaas. Ta on värvusetu ka tahkes ja vedelas olekus. $N_2$ sulamistäpp on —210°, keemistäpp —196°. Tema lahustuvus vees on väga väike, ruumalaliselt ainult 2%. Gaasilise $N_2$ molekulid on kaheaatomilised ja ei lagune isegi väga kõrgeil temperatuuridel märgatavalt üksikuteks aatomiteks.

Vaba $N_2$ osutub keemiliselt väga inertseks aineks. Harilikes tingimustes ei reageeri ta metalloididega ega metallidega (välja arvatud Li). Temperatuuri kõrgendamine suurendab tema keemilist aktiivsust peamiselt metallide suhtes; mõnedega neist ühineb ta otsesel kuumutamisel, moodustades vastavaid nitriide, näiteks:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2 + 120 \text{ kcal}$$

Sel viisil saadud magneesiumnitriid on rohekashall pulber, mis laguneb kergesti veega, moodustades lämmastiku vesinikühendit — ammoniaaki ($NH_3$). Reaktsioon kulgeb võrrandi

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

järgi. Laboratoorseis tingimustes saadakse $NH_3$ kergesti $NH_3$-soolade lagundamisel leelistega, näiteks:

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

2) $N_2$ molekulide dissotsiatsioonienergia on väga suur (169 kcal/g-mol), millest ongi teataval määral tingitud vaba lämmastiku keemiline inertsus. Osaliselt moodustub ta atomaarses olekus elektrilaengu vaiksel purgimisel gaasile, s. t. $N_2$ molekulide pommitamisel ioonidega ja elektronidega. Atomaarne lämmastik on võrreldamatult aktiivsem molekulaarsest: ta ühineb otseselt juba harilikul temperatuuril S-ga, P-ga, As-ga, Hg-ga ja rea teiste metallidega. Vesinikuga ja hapnikuga ta aga ei reageeri.

*Katse 3.* Mg-nitriidi saamine. Raskesti sulava klaastoru kuulossa (joon. 145) pannakse veidi hästi kuivatatud metallilise Mg pulbrit ja tõrjutakse aparatuuris olev õhk lämmastiku vooluga aegamööda välja ($N_2$ kuivatatakse enne, juhti-

des teda läbi teralise $CaCl_2$). Kui õhk on välja tõrjutud (kontroll põleva tiku kustumisega toru lõppava juures), kuumutatakse kuulosa alguses nõrgalt, hiljem aga põleti täie leegiga, jatkates aeglase lämmastikuvoolu läbijuhtimist. Kuuli jääb järele rohekashall magneesiumnitriid.

*Katse 4.* Mg-nitriidi lagundamine veega. Eelmises katses saadud $Mg_3N_2$ asetatakse portselankaussi ja valatakse sinna veidi vett peale. Kohe toimub energiline $NH_3$ eraldumine, mida on kerge tunda lõhnast (nuuskpiiritus). Katse teostatagu tõmbekapis.

*Katse 5.* $NH_3$ saamine. $NH_4Cl$ ja vähese liia peenestatud kustutatud lubja [$Ca(OH)_2$] segu asetatakse raskesti sulavasse katseklaasi ja soojendatakse nõrgalt põleti leegiga. Seejuures toimub $NH_3$ eraldumine, mida kogutakse mingisse põhjaga ülespoole pööratud nõusse, sest et $NH_3$ on õhust kergem.

3) Et laboratoorseis tingimustes suurtes hulkades saada $NH_3$, selleks on sobiv kontsentreeritud $NH_4OH$-lahust kuumutada. Seejuures eralduv gaas kuivatatakse, juhtides teda läbi värskelt kuumendatud CaO sisaldava nõu. $H_2SO_4$ ja $CaCl_2$ ei tohi antud juhul kuivatamiseks kasutada, sest $NH_3$ moodustab nendega ühendeid.

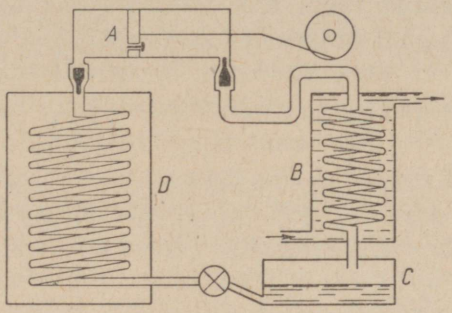
$NH_3$ on harilikes tingimustes värvusetu, karakteerse terava lõhnaga gaas (nuuskpiiritus). Kuni —33° jahutatult veeldub ta ja tahkub —78° t°-l, moodustades värvusetu kristalse massi. $NH_3$-molekul omab selgeilmelise polaarse iseloomu (dipooli pikkus 0,32 Å). Tema lahustuvus vees on suurem kui mitte ühelgi teisel gaasil: üks ruumala-ühik vett absorbeerib 0° t°-l u. 1200, 20° t°-l — u. 700 ruumala-ühikut $NH_3$. Lahustumisega kaasub suure hulga soojuse eraldumine (u. 8 kcal/g-mol $NH_3$ kohta). Müügil olev kontsentreeritud $NH_3$-vesilahus sisaldab harilikult 25% $NH_3$ kaaluliselt ja omab erikaalu 0,91. Vastandina enamikule teistele gaasidele lahustub $NH_3$ orgaanilisis lahusteis halvemini kui vees (siiski ikkagi väga tunduvalt).

4) Gaasiline ammoniaak ärritab väga tugevasti limanahku ja hingamisteid juba 0,05% sisaldusega õhus. Ägedail mürgistumisjuhtumeil esinevad silmakudede ja hingamisteede vigastused, hingeldus (isegi kuni lämbumiseni) ja kopsupõletik. Esmaabivahendeiks on värske õhk, silmade rohke pesemine veega, veeauru sissehingamine. Kroonilised ammoniaakmürgistused kutsuvad esile hingekõri visad katarrid ja häälepaelte põletiku.

5) $NH_3$ on vedelas olekus, nagu vesigi, tugevasti assotsieerunud ja omab küllalt suure dielektrilise konstandi (22). Tegelikult ta elektrivoolu ei juhi, sest tema enese dissotsiatsioon on tähtsusetult madal ($K = 1 \cdot 10^{-22}$). Olles paljudele sooladele heaks lahustiks, ioniseerib vedel $NH_3$ neid lahuseis, mis tõestub viimaste tunduva elektrijuhtivusega.

6) Vedela $NH_3$ tugeva assotsiatsiooniga on seoses tema suur aurumissoojus (6 kcal/g-mol), mis on suuruselt lähedane vee omale (10 kcal) ja märgatavalt ületab enamiku teiste veeldunud gaaside vastavad suurused. Et $NH_3$ aurumisel võetakse teda ümbritsevalt keskkonnalt palju soojust ära, on vedel $NH_3$ heaks ja tegelikult kõige enam kasutatavaks külmutusmasinate töötavaks aineks (töövedelikuks).

Külmutusmasina skeem on kujutatud joonisel 155. Kolvi *A* liikumisel vasakult paremale siirdub kokkusurumisest kuumenenud $NH_3$ väljastpoolt veega jahutatavasse spiraali *B*. Saavutanud viimase temperatuuri, veeldub $NH_3$ süsteemis valitseva rõhu (7—8 at) toimel ja voolab vastuvõtjasse *C*. Sealt suubub vedel $NH_3$ spiraali *D*, kus ta aurub kolvi *A* liikumise tagajärjel sellesse süsteemiossa tekitatud hõrenduse tõttu. Aurumiseks tarvilik soojus võetakse spiraali *D* ümbritsevast ruumist, mis seetõttu järelikult jahtub. Seejärel toimub kogu protsessi kordumine. $NH_3$ kõrval kasutatakse külmutusmasinate töövedelikuna mõnikord (harvemini) $SO_2$ ja $CO_2$.



Joon. 155. Külmutusmasina skeem.

***Katse 6.*** $NH_3$ lahustuvus vees. Kasutades $NH_3$ saamise seadeldist, täidetakse kolb või purk $NH_3$-ga, mis seepeale tihedalt suletakse kuiva korgiga. Siis pistetakse kolb allasuunatud kaelaga vette ja kõrvaldatakse kork. Vesi paiskub nüüd kohe kolbi ja (kui kõik õhk oli $NH_3$-ga välja tõrjutud) täidab ta täielikult.

7) Temperatuuri mõju $NH_3$ lahustuvusele vees illustreerivad alltoodud arvandmed, mis näitavad ühe kaaluosa vee poolt absorbeeritud $NH_3$ kaalulisi hulki (kui $NH_3$ rõhk võrdub atmosfäärirõhuga):

| Temperatuur | —30 | 0 | 10 | 30 | 50 | 80 | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lahustuvus | 2,78 | 0,87 | 0,68 | 0,40 | 0,23 | 0,15 | 0,07 |

Harilikel temperatuuridel ja mitte liiga tugeval kuumutamisel on $NH_3$ täiesti püsiv. Tema keemiliseks iseloomustamiseks omavad põhilise tähtsuse kolme tüüpi reaktsioonid: oksüdatsioon, vesiniku asendumine ja eriti liitumine.

Õhus $NH_3$ ei põle, kuid põleb hapniku atmosfääris süüdatuna kollase leegiga:

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

Analoogiliselt kulgeb tema reaktsioon väheaktiivsete metallide oksüüdidega (näiteks CuO-ga), mida kasutatakse mõnikord laboratooriumides vaba lämmastiku saamiseks. Kloor ja broom reageerivad $NH_3$-ga energiliselt skeemi

$$2NH_3 + 3Hal_2 = N_2 + 6HHal$$

kohaselt. Täpselt samuti oksüdeerivad nad $NH_3$ ka lahuseis, kusjuures moodustub vaba $N_2$. Enamiku teiste oksüdeerijate suhtes on $NH_3$ harilikes tingimustes täiesti püsiv.

$NH_3$ osalise oksüdatsiooni tegelikult tähtsaimaks produktiks on

hüdraziin ($N_2H_4$), mis moodustub $NH_3$ ja Na-hüpokloriti vahelise reaktsiooni toimel:

$$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Nagu nähtub võrrandist, kaotab iga $NH_3$ molekul oksüdeerija toimel antud juhul ainult ühe vesinikuaatomi, kusjuures ülejäänud $NH_2$ radikaalid ühinevad üksteisega.

Vaba hüdraziin on värvusetu vedelik, mis õhus suitseb ja laseb end segada veega ja etüülalkoholiga igas vahekorras. Tema sulamistäpp asub $+1^0$ $t^0$-l, keemistäpp $114^0$ $t^0$-l. Liites endale ühe veemolekuli annab ta hüdraziinhüdraadi — $N_2H_4 \cdot H_2O$ (värvusetu vedelik sulamistäpiga $-40^0$ ja keemistäpiga $119^0$), mis on nõrk alus. Ühinedes happemolekulidega moodustab hüdraziin kaks rida soolasid, näiteks $N_2H_5Cl$ ja $N_2H_6Cl_2$ tüüpi. Müügile läheb ta harilikult külmas vees raskesti lahustuva sulfaadina, mis koosneb värvusetuist kristallidest, sulamistäpiga $254^0$. Hüdraziin ise kui ka kõik tema derivaadid on tugevad mürgid. Nad on väga tugevad redutseerijad (oksüdatsiooniprodukt — $N_2$) ja neid kasutatakse sellistena tehnikas ning keemilistes analüüsides.

8) Ülaltoodud üldise skeemi kohaselt hüdraziini valmistades saavutatakse hea saagis vaid mõningate orgaaniliste ainete manulusel. Harilikult lisandatakse reaktsioonisegule 0,2% želatiini. Reaktsioon ise kulgeb nähtavasti kahes staadiumis võrrandite

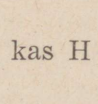
$$NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$$
$$NH_3 + NH_2Cl + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

järgi, kusjuures želatiini osa seisab tõenäoselt moodustuva vahepealse produkti $NH_2Cl$ stabiliseerimises.

Hüdraziinisoolade reaktsioon $NaNO_2$-ga, näiteks

$$NaNO_2 + N_2H_6SO_4 = NaHSO_4 + HN_3 + 2H_2O$$

viib lämmastikvesinikhappe ($HN_3$) moodustumisele, mida harilikult kujutatakse struktuurvalemina:

kas  või $H-N=N\equiv N$

Kumb neist kahest on õigem, pole veel lõplikult välja selgitatud.

$HN_3$ on värvusetu terava lõhnaga vedelik, keemistäpiga $35{,}7^0$. Jahutamisel kuni $-80^0$-ni külmub $HN_3$ värvusetuks kristalseks massiks. Tema aurud on äärmiselt mürgised ja tema vesilahused kutsuvad esile nahapõletiku. Tugevuselt ($K = 3 \cdot 10^{-5}$) on see hape ligikaudu võrdne äädikhappega, soolade (mida nimetatakse aziididekss) lahustuvuselt aga

väga sarnane HCl-ga. Viimase taoliselt moodustab ta $Ag^{\cdot}$- ja $Pb^{\cdot\cdot}$-ioonidega raskesti lahustuvaid derivaate, mida on kerge saada vastavate lahustuvate soolade ja naatriumaziidi vahelise vahetusreaktsiooni kaudu. $HN_3$ aurude kuumutamisel lagunevad need äärmiselt tugeva plahvatusega reaktsiooni

$$2HN_3 = H_2 + 3N_2 + 142 \text{ kcal}$$

järgi. Veevabas olekus plahvatab $HN_3$ mitte ainult kuumutamisel, vaid mõnikord ka lihtsalt nõu põrutamisest. Lahjendatud lahuseis seevastu on lagunemine sedavõrd aeglustatud, et tugevasti lahjendatud hapet võib tegelikult säilitada ükskõik kui kaua.

$HN_3$-soolad on tavaliselt värvusetud. Mõnede aktiivsemate metallide derivaate (mis seisavad pingereas Mg-st vasemal) võib sulatada ilma lagunemiseta; nende lagunemine metalliks ja lämmastikuks toimub tugevamal kuumutamisel. Seevastu plahvatavad vähem aktiivsete metallide aziidid (eriti Ag ja Pb) väga tugevasti soojendamisel ja eriti löögist. Sellel põhineb p l i i a z i i d i $[Pb(N_3)_2]$ praktiline kasutamine d e t o n a a t o r i n a, s. t. ainena, mille plahvatamine isegi väiksemais hulkades ajendab teiste lõhkeainete momentaanse lagunemise.

9) $HN_3$-soolade kõrval on tuntud ka $HN_3$ vesiniku asendamisel halogeenidega saadavad produktid. K l o o r a z i i d ($ClN_3$) saadakse $HN_3$ ja HOCl vastastikusel toimel:

$$ClOH + HN_3 \rightleftarrows ClN_3 + H_2O$$

Hapus keskkonnas kulgeb reaktsioon vasakult paremale, leeliseses aga paremalt vasakule. Kloroaziid on harilikes tingimustes erakordselt plahvatav värvusetu gaas, vastav broomi derivaat aga vedelik. Kollakaid j o o d a z i i d i kristalle võib saada hõbeaziidi reageerimisel joodiga:

$$J_2 + AgN_3 = AgJ + JN_3$$

Nagu $ClN_3$, on ka $BrN_3$ ja $JN_3$ äärmiselt plahvatavad. Vee toimel lagunevad kõik halogeenaziidid aegamisi skeemi

$$H_2O + HalN_3 = HalOH + HN_3$$

kohaselt.

Kuigi $NH_3$-l ei ole ilmselt avalduvaid happelisi omadusi, võib ta kõrgeil temperatuuridel oma vesinikke asendada ka metalliga, näiteks reaktsiooni

$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$$

kohaselt. Kõige sagedamini sel teel (s. t. metallide hõõgkuumendamisel $NH_3$ atmosfääris) saadaksegi n i t r i i d e. Enamik viimaseid on, nagu oksüüdidki, kuumutamise suhtes erakordselt püsivad. Vastandina $Mg_3N_2$-le on paljud neist resistentsed isegi vee toimele. Senini pole nitriidid kuigi tähtsat praktilist rakendamist leidnud.

Asendades $NH_3$ molekulis ainult ühe vesiniku metalliga, saadakse metallide a m i i d e. Näiteks kui kuiva $NH_3$ juhtida üle sula metallilise Na, siis reaktsiooni

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

järgi moodustub n a a t r i u m a m i i d. See on värvusetu kristalne aine, mis sulab 210° t°-l. Sulas olekus (samuti vedelas $NH_3$-s lahustatuna) juhib ta hästi elektrivoolu. Oma struktuurilt on Na-amiid niisiis tüübiline sool anlooniga $NH_2$. Ta laguneb vee toimel võrrandi

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

kohaselt.

Olles tugev redutseerija, leiab Na-amiid praktilist rakendust mõningate orgaaniliste sünteeside puhul. Tuntud on samuti mõnede teiste elementide amiidid. Neist on kuumutamise suhtes enam-vähem püsivad ainult kõige aktiivsemate metallide derivaadid (mis seisavad pingereas magneesiumist vasemal), teised aga lagunevad kergesti, mõnikord isegi plahvatades. Na-amiid ise laguneb vaid u. 500° t°-l.

10) Nagu juba eespool märgitud, võib mõningaid nitriide saada ka metallide (kuid ainult aktiivsemate) ja lämmastiku otsesel ühinemisel — kuumutamisel. Kui lähtuda $NH_3$-st, võib vabu metalle asendada sageli nende oksüüdidega või halogeensooladega, kusjuures reaktsioonid kulgevad näiteks järgnevate võrrandite järgi:

$$3Cu_2O + 2NH_3 = 2Cu_3N + 3H_2O$$
$$CrCl_3 + NH_3 = CrN + 3HCl$$

Esitatud protsessi suund on tingitud kõrgetel temperatuuridel nitriidide moodustumisel tekkivate kõrvalproduktide ($H_2O$ või halogeenvesinikkude) lenduvusest.

Et nitriidid ei ole lenduvad ega lahustu üheski tuntud lahustis, siis ei tunta ka nende molekulkaalude määramiseks tänini ühtegi neile rakendatavat meetodit. Seepärast on meile tuntud ainult kõige lihtsamad nitriidide valemid. Paljudel juhtudel langeb metalli nähtav valents ühte tema hariliku tähendusega, teistel vihjab juba lihtsaim valem ise molekuli struktuuri komplitseeritusele. Nii kuuluvad juba uuritud metallide nitriididest esimesse tüüpi $Mn_3N_2$, CrN, $Mo_3N_2$ ja $U_3N_4$, teise — $W_2N_3$.

Metallide nitriidide kõrval on tuntud ka produktid, mis saadakse $NH_3$ vesinikkude asendamisel halogeenidega. Teatavat tegelikku tähtsust omab k l o o r l ä m m a s t i k ($NCl_3$), mis moodustub kollaste õlikate tilkadena erikaaluga 1,65 HOCl ja $NH_4Cl$ vahelise pöördreaktsiooni tulemusena:

$$NH_4Cl + 3HOCl \rightleftarrows NCl_3 + HCl + 3H_2O$$

Tegelikult on tema saamisprotsessi kergem läbi viia, kui toimida gaasilise klooriga kangesse $NH_4Cl$-lahusesse.

$NCl_3$ aurud omavad terava lõhna ja r õjuvad tugevasti limanahkadele. Mõnedes orgaanilistes lahustites (eetris, bensoolis jne.) säilivad tema

lahused, kui valgus juurde ei pääse, kauemat aega ilma muutuseta. Vees on $NCl_3$ peaaegu lahustumatu, kuid laguneb selles aeglaselt ülaltoodud pöördreaktsiooni kohaselt. HCl suure liia puhul kiireneb lagunemine tugevasti.

Paljude orgaaniliste ainetega kokku puutudes, kuumutamisel üle 93° ja löögi tagajärjel laguneb $NCl_3$ tugeva plahvatusega reaktsiooni

$$2NCl_3 = N_2 + 3Cl_2 + 110 \text{ kcal}$$

kohaselt. Võrrand näitab, et $NCl_3$ on täiesti endotermiline ühend. Tegelikult kasutatakse teda jahu steriliseerimiseks.

11) $NCl_3$-le analoogiline broomderivaat on tundmatu. Joodi toimides kangesse $NH_3$-lahusesse eraldub tumepruun nn. joodlämmastiku sade, mis kujutab endast tõeliselt $NJ_3$ ja muutuva hulga $NH_3$ vahelist ühendit (või produkti, milles on $NH_3$ vesinikud mittetäielikult asendunud joodiga). Vaskpunaseid nõeljaid kristalle $NJ_3 \cdot NH_3$ on eraldatud ka puhtas olekus. Lämmastikku ja joodi vahekorras 1 : 3 sisaldavat ühendit võib saada nähtavasti ka gaasilise $NH_3$ toimel kaksikühendisse $KBr \cdot JBr$ võrrandi

$$3(KBr \cdot JBr) + 4NH_3 = 3KBr + NJ_3 + 3NH_4Br$$

kohaselt. Pärast reaktsiooniproduktide pesemist veega jääb järele must $NJ_3$ sade. Joodlämmastik on veel püsimatum kui kloorlämmastik ja plahvatab kuivas olekus juba väikseimastki puudutamisest.

12) Vastandina kloori- ja joodiderivaatidele on fluorlämmastik ($NF_3$) eksotermiline ühend (tekkesoojus 26 kcal/g-mol) ja ka mitteplahvatav. Teda võidakse saada sulatatud kaksikühendi $NH_4F \cdot HF$ elektrolüüsimisel; samuti moodustub ta $NH_3$ ja fluori vahelisel reaktsioonil

$$4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$$

See reaktsioon kulgeb aga niivõrd energiliselt, et suur osa esialgu moodustunud produktidest laguneb $N_2$-ks ja HF-ks.

$NF_3$ on värvusetu gaas, mis veeldub —119° t°-l ja tahkub —209° t°-l. Ta on kuumutamisele ja mitmesuguste keemiliste mõjustuste suhtes väga püsiv. Eriti ei reageeri ta harilikes tingimustes kuiva klaasiga, Hg-ga, veega ega isegi KOH-ga. Ta on ühtlasi väga mürgine. Vees on $NF_3$ peaaegu lahustumatu, tema reaktsioon veeauruga algab vaid elektrisädeme kaastoimel ja kulgeb aeglaselt skeemi

$$2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF$$

järgi. Reaktsioon vesinikuga toimub samades tingimustes plahvatusega, kusjuures selle produktideks on $N_2$ ja HF.

Püsivuse ja reaktsioonivõime seisukohast vaadatuna suhtuvad omavahel $NF_3$ ja $NCl_3$ analoogiliselt $F_2O$-le ja $Cl_2O$-le: nii ühel kui teisel juhul on kloorderivaadid lõhkevad, kuna fluorderivaadid on täiesti püsivad ja keemiliselt küllalt inertsed.

13) $NH_3$ vesinikkude mittetäielikult halogeenidega asendamisel saadavaist produktidest on võrdlemisi hästi läbi uuritud ainult klooramiin ($NH_2Cl$), mis on terava lõhnaga, värvusetu, õlikas vedelik (sulamistäpp —66°). Teda saadakse NaOCl-i

toimides arvutatud hulgal võetud $NH_3$-sse, mille järel vedelik vaakuumis destilleeritakse ja destillaat (vee sidumiseks) veevaba $K_2CO_3$-ga läbi töödeldakse. Vastandina $NCl_3$-le on klooramiin vees hästi lahustuv, lagunedes aeglaselt skeemi

$$3NH_2Cl = NH_4Cl + 2HCl + N_2$$

kohaselt.

14) Peale ülalkirjeldatud viisi võib klooramiini saada ka kloori toimel kangesse $NH_4Cl$-lahusesse. Viimase reaktsiooni suund oleneb tugevasti keskkonna happesusest. Nii viiakse pH < 4,4 juhul ammooniumsoola lämmastik üle $NCl_3$-ks, pH > 8,5 puhul saadakse klooramiin, kuna intervallis pH = 4,5—5,0 on reaktsiooni põhiliseks produktiks *kloorimiin* ($NHCl_2$).

Ühe $NH_3$ vesiniku asendamisel *hüdroksüülrühmaga* saadakse *hüdroksüülamiin* ($NH_2OH$). Ta moodustub $HNO_3$ elektrolüüsimisel Hg- või Pb-katoodiga reaktsiooni

| katoodil | anoodil |
|---|---|
| $12H^{\cdot} + 12\ominus = 12H$ | $12OH' = 12OH + 12\ominus$ |
| $12H + 2HNO_3 = 2NH_2OH + 4H_2O$ | $12OH = 3O_2 + 6H_2O$ |

kohaselt.

Vaba hüdroksüülamiin on värvusetu kristalne mass, sulamistäpiga 33°. Vähendatud rõhu all võib teda destilleerida ilma lagunemiseta, kuumutamisel aga üle 100° laguneb ta (sageli plahvatusega). Kuigi $NH_2OH$ sisaldab hüdroksüülrühma, ei oma ta siiski leelisesi ega happelisi omadusi. Ühinedes ühe molekuli veega moodustab ta *hüdroksüülamiinhüdraadi*, mis osutub leeliseks ja on lahuseis osaliselt ioonidena $NH_3OH^{\cdot}$ ja $OH'$. Hapetega moodustab hüdroksüülamiinhüdraat soolasid, milledest $NH_3OHCl$ on tema harilikem müüdav preparaat. Hüdroksüülamiini soolasid kasutatakse keemilises praktikas väga tugevate redutseerijatena (oksüdeeruvad kuni $N_2O$). Kõik nad on väga mürgised ja lahustuvad tavaliselt hästi vees.

15) Samuti kui $NH_3$ vesinikud on hüdroksüüliga asendatavad, võidakse neid asendada ka mõnede happejääkidega. Teistest paremini on läbi uuritud $H_2SO_4$-taolised derivaadid. Väävelhappe diamiid moodustub eriti gaasilise $NH_3$ toimel $SO_2Cl_2$-lahusesse kloroformis. Reaktsioon kulgeb skeemi

$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

järgi. See ühend — nn. *sulfamiid* — on värvusetu kristalne, 81° $t^0$-l sulav aine. Vees lahustub ta kergesti, leeliste toimel aga läheb üle vastava *aminosulfoonhappe* ($NH_2SO_2OH$) soolaks, lõhmates osaliselt $NH_3$:

$$NH_2SO_2NH_2 + KOH = NH_2SO_2OK + NH_3$$

Vaba hape on värvusetu kristalne aine, laguneb, kui teda kuumutada kuni 205°-ni, ja on vees vähe lahustuv. Temast $NH_3$ lõhmamine on saavutatav vaid ($H_2SO_4$ moodustumisega) pideval kuumutamisel koos HCl-ga kuni 180°-ni. Neis tingimustes kulgeb reaktsioon võrrandi

$$HOSO_2NH_2 + H_2O + HCl = SO_2(OH)_2 + NH_4Cl$$

järgi. Tuntud on samuti $H_2SO_4$-st tuletuvad asendusproduktid ka teistelt $NH_3$ vesinikelt: *imiidodisulfoonhape* $[NH(SO_2OH)_2]$ ja *nitriilotrisulfoonhape* $[N(SO_2OH)_3]$ (viimane ainult sooladena). Huvitav on see, et neist esimeses ühendis omavad happelise iseloomu mitte ainult hüdroksüülrühmade vesinikud, vaid ka lämmastikuga seotud vesinik.

$NH_3$-le on kõige enam karakteersed *liitumisreaktsioonid*. Eriti tema toimides paljudesse sooladesse moodustuvad kergesti kristalsed produktid (nn. *ammoniakaadid*), näiteks $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ jne., mis oma moodustumise iseloomult ja püsivuselt on kristallhüdraatidega väga sarnased.

$NH_3$ lahustumisel vees toimub mõlema aine keemiline ühinemine, mis viib ammooniumhüdroksüüdi moodustumisele:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

Selles ühendis etendab radikaal *ammoonium* ($NH_4$) tüübilise ühevalentse metalli osa. Seepärast kulgeb $NH_4OH$ elektrolüütiline dissotsiatsioon leelisese tüübi kohaselt:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

Teisest küljest võib $NH_4OH$ taas laguneda $NH_3$-ks ja $H_2O$-ks, sest tema moodustumise reaktsioon neist aineist on pöörduv. Ühendades mõlemad ülaltoodud võrrandid, saame üldise kujutluse $NH_3$ vesilahuses toimuvaist tasakaaludest:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

Et need tasakaalud on tugevasti vasakule nihutatud, lõhnab $NH_3$ vesilahus (laboratoorses praktikas tihti lihtsalt „ammoniaagiks" nimetatud) tugevasti $NH_3$ järgi. Pidades silmas, et lahuseis on ainult võrdlemisi väike hulk $OH'$-ioone, käsitame $NH_4OH$-d kui *nõrka leelist*.

***Katse 7.*** *$NH_3$-lahuse leelisesed omadused.* Peale vähese vee küllastamist $NH_3$-ga ($NH_3$ juhtiv toru ei tohi ulatuda vette — vrd. joon. 133) proovitakse saadud lahust punase lakmuspaberiga. See sinistub, mis tõestabki leelisese reaktsiooni olemasolu.

***Katse 8.*** *Tasakaalu nihkumine $NH_3$-lahuses soojendamisel.* $NH_3$-lahuse soojendamine soodustab temast $NH_3$ eraldumist ja seega ka ülaltoodud reaktsioonide tasakaalu nihkumist vasakule. Selle kõrval põhjustab ka tasakaalu nihkumist samas suunas *vahetu kuumutamine*. Viimast näitab piltlikult alamalkirjeldatud katse.

100 ml destilleeritud vett sisaldavasse kolbi lisatakse 1 tilk kontsentreeritud $NH_3$-lahust ja 5 tilka fenoolftaleiinilahust. Vedelik värvub leelisese reaktsiooni tagajärjel roosaks. Kui nüüd kolbi soojendada, siis kaob värvus täiesti, jahtumisel ilmub ta aga uuesti.

$NH_3$-lahusele hapete lisandamine nihutab ülaltoodud reaktsioonide tasakaalud paremale ($OH'$-ioonide sidumisega) ja moodustab *ammooniumisoolasid*, näiteks võrrandi

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

järgi.

Need soolad moodustuvad samuti ammoniaagi otsesel ühinemisel vastavate hapetega, millise ühinemisega kaasub harilikult suure soojushulga eraldumine. Nii näiteks kulgeb reaktsioon gaasiliste $NH_3$ ja HCl ühinemisel järgnevalt:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42 \text{ kcal}$$

Huvitav on, et vee täielikul (ka jälgedena) puudumisel see reaktsioon ei kulge.

Nagu $NH_4^+$-ioon ise, nii on ka enamik temast tuletuvaid soolasid värvusetud. Nad on peaaegu kõik vees hästi lahustuvad ja lahuseis tugevasti dissotsieerunud.

16) $NH_4^+$-iooni enese dissotsiatsioonile skeemi $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$ järgi vastab järgmine konstant (Lewis ja Schutz, 1934. a.):

$$\frac{[NH_3]\,[H^+]}{[NH_4^+]} = 5 \cdot 10^{-10}$$

Seega on see dissotsiatsioon väga väike ja teda ei saa kuidagi võrrelda ammooniumsoolade dissotsiatsiooniga, mis vastaks harilikule selle klassi ühendite tüübile.

***Katse 9.*** $NH_4Cl$ *moodustumine.* Suurde keeduklaasi valatakse üsna vähe kontsentreeritud HCl ja käänatakse klaasi nii, et kogu põhi oleks märjastatud, ja valatakse siis HCl liig valamusse (*kui valada valamusse kangeid hapete ja leeliste lahuseid, peab alati samaaegselt laskma kraanist vett voolata, sest vastasel puhul toimub äravoolutorude söövitumine*). Pärast seda kui väikesse tiiglisse on valatud 1—2 ml kontsentreeritud $NH_3$-lahust, kaetakse tiigel ülalnimetatud keeduklaasiga, põhi ülespoole. Kohe hakkab tekkima valge suits, mis koosneb $NH_4Cl$ peenimaist osakestest.

***Katse 10.*** $NH_3$ *ja HCl difusiooni võrreldav kiirus.* Et gaasi difusiooni kiirus on seda suurem, mida väiksem on tema molekulkaal, levib $NH_3$ ruumis kiiremini kui HCl. Seda asjaolu võib piltlikult jälgida järgmise katse abil.

Laual lamava pika kuiva klaastoru ühte otsa asetatakse kontsentreeritud HCl-ga immutatud vatitropp, toru teise otsa asetatakse samaaegselt vatitropp, mis on immutatud kontsentreeritud $NH_3$-lahusega. Lahuseist eralduvad gaasilised $NH_3$ ja HCl hakkavad difundeeruma teineteisele vastu, kusjuures nende kohtumiskohal moodustub toru seintel $NH_4Cl$ valge rõngas (mis järjest laieneb $NH_3$ suunas). Selle rõnga kaugus kummastki vatitropist iseloomustab $NH_3$ ja HCl difusiooni kiirust (vrd. IV, § 1, 6).

Ammooniumsoolad lagunevad kuumutamisel kõik võrdlemisi kergesti. Tugevate leeliste [KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ jne.] toimel teostub vastavate

metallide soolade moodustumine ja $NH_3$ eraldumine, näiteks reaktsiooni

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH$$

järgi ja seejärel

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O$$

Seda võib kasutada laboratoorseks $NH_3$ saamiseks, samuti $NH_4^+$-ioonide tõestamiseks lahuses: viimasele lisandatakse leelist ja tõestatakse eralduvat $NH_3$ kas lõhna järgi või toimega märjale lakmuspaberile.

*Katse 11.* Reaktsioon $NH_4^+$ tõestamiseks. Mingi ammooniumsoola lahusele lisandatakse veidi NaOH, soojendatakse katseklaasi ja hoitakse siis tema ava juures (seinu puudutamata) veega märjastatud punast lakmuspaberit. Et $NH_3$ on ainus gaas, mis annab veega leelist, siis on paberi sinistumine eralduvas aurus selle tunnuseks, et uuritavas lahuses sisaldub $NH_4^+$-iooni.

17) Kuumutamisel toimuva ammooniumsoolade lagunemise iseloomu määravad anioonni moodustava happe omadused. Kui viimane on tugev oksüdeerija, siis toimub $NH_3$ oksüdatsioon vabaks lämmastikuks ja mõnikord isegi tema oksüüdideks; näiteks:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$
$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Kui hape ei ole oksüdeerija, siis määrab tema lagunemise iseloomu lenduvus lagunemistemperatuuril. Mittelenduvate hapete (näiteks $H_3PO_4$) sooladest eraldub ainult $NH_3$; kui aga hape on lenduv (näiteks HCl), siis moodustavad tema aurud jahtumisel uuesti $NH_3$-ga ühinedes jällegi lähtesoola. Sellise lagunemise ja sellele järgneva uuesti ühinemise tulemuseks on see, et vaadeldav sool (näiteks $NH_4Cl$) sublimeerub.

*Katse 12.* $NH_4Cl$ sublimatsioon. Kallakile seatud katseklaasi põhja pannakse paar $NH_4Cl$ kristalli ja kuumutatakse põletil tugevasti seda katseklaasi osa. Mõne minuti järel ei ole põhjale enam midagi jäänud, sest kõik $NH_4Cl$ koguneb valge kirmena katseklaasi külmale osale. Seda võib kasutada $NH_4Cl$ (ja paljude teiste $NH_4^+$-soolade) puhastamiseks mittelenduvaist lisandeist.

*Katse 13.* $NH_4Cl$ termiline dissotsiatsioon. Seda asjaolu, et $NH_4Cl$ kuumutamisel mitte ainult ei lendu, vaid teeb läbi ka lagunemise $NH_3$-ks ja HCl-ks, mis seejärel uuesti ühinevad, võidakse tõestada, kui eelneva katse tingimusi veidi modifitseerida. Raskesti sulava klaastoru kuulossa asetatakse veidi $NH_4Cl$ ja kinnitatakse ta siis kallakasendisse. Kui nüüd hakata kuuli kuumutama, siis suundub dissotsiatsioonil moodustuv $NH_3$ kui kergem gaas peamiselt toru ülaossa, HCl aga alaossa, s. t. esimeses on teatav $NH_3$ liig, teises — HCl liig. Seepärast sinistubki veega märjastatud punane lakmuspaber, kui see asetatakse toru ülemise ava juurde, alumise ava juurde asetatud sinine paber värvub seevastu punaseks. See katse tulemus näitab, et tõesti toimub $NH_4Cl$ termiline dissotsiatsioon, sest vastasel juhul ei peaks nii üks kui teine paber oma värvust muutma. $NH_4Cl$ lagunemistemperatuuriks on hariliku rõhu puhul 332°. Huvitav on, et niiskuse täielikul puudumisel $NH_4Cl$ lihtsalt sublimeerub, termilist lagunemist läbi tegemata.

18) $NH_4$-soolad on kuumutamise suhtes seda püsivamad, mida tugevam on hape, mille derivaatideks nad on (kui aga hape samaaegselt ei funktsioneeri oksüdeerijana). Nii väheneb nende termiline püsivus reas

$$HJ — HBr — HCl — H_2SO_4 — H_3PO_4 — H_2CO_3 — H_2O$$

Siit järgneb, et $NH_3$ ühendid veega võivad vabas olekus mõnel määral püsivad olla vaid madalail temperatuuridel. Neis tingimustes moodustuvad tõeliselt kaks kristallhüdraati: $2NH_3 \cdot H_2O$ ja $NH_3 \cdot H_2O$, mis oma koostiselt vastavad *ammooniumoksüüdile* $[(NH_4)_2O]$ ja tema hüdraadile ($NH_4OH$). Esimene neist ühendeist sulab lagunedes —77° t°-l, teine —75° t°-l.

19) Katsed eraldada ammooniumradikaali ($NH_4$) vabas olekus pole senini veel õnnestunud, sest et ta harilikes tingimustes laguneb juba oma tekkemomendil $NH_3$-ks ja $H_2$-ks skeemi $2NH_4 \rightarrow 2NH_3 + H_2$ järgi. Väga madalail temperatuuridel aga, kus lagunemisreaktsioon on tugevasti aeglustunud, võib see radikaal siiski eksisteerida. Kui $NH_4J$-ga toimida sinisesse metallilise Na lahusesse vedelas ammoniaagis, siis valastub see reaktsiooni

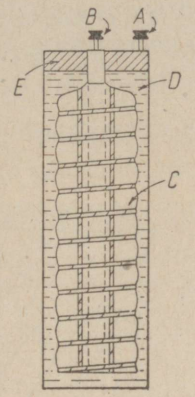
$$Na + NH_4J = NH_4 + NaJ$$

tagajärjel.

Et seejuures ei ilmne vesiniku eraldumist ja moodustuv värvusetu vedelik seob kergesti joodi (oletatavasti skeemi $2NH_4 + J_2 = 2NH_4J$ kohaselt, on väga tõenäone, et temas sisaldub vaba $NH_4$. Viimase märgatav lagunemine koos vesiniku eraldumisega algab alles temperatuuril, mis ulatub üle —40°.

Ammooniumi derivaadid on suure praktilise tähtsusega ja neid kasutatakse väga mitmekesiseis tööstusharudes. Tema hüdroksüüd ($NH_4OH$) on üks tähtsamaid keemilisi reaktiive, mille lahjendatud lahuseid („nuuskpiiritus", „salmiaagipiiritus") kasutatakse arstiteaduses ja koduses majapidamises pesupesemisel ja riide seest plekkide kaotamisel. Ammooniumkloriid (salmiaak) leiab kasutamist mineraalväetisena. Kõrgeil temperatuuridel reageerib ta metalloksüüdidega, moodustades lenduvaid kloriide (näiteks $CuO + 2NH_4Cl = CuCl_2 + 2NH_3 + H_2O$) ja paljastab sel teel metalli puhta pealispinna. Sellel põhineb ka tema kasutamine metallide jootmisel. Elektrotehnikas tarvitatakse $NH_4Cl$ mõnda tüüpi elektrielementide valmistamiseks (Leclanché ja „kuivelemendid"). Ammooniumnitraat ($NH_4NO_3$) on komplitseeritud lämmastikväetise aluseks ja lähteaineks mõnede lõhkeainete valmistamisel. Ammooniumvesinikkarbonaat ($NH_4HCO_3$) leiab tarvitamist saiaküpsetamisel (peamiselt kondiitritööstuses). Tarvitamine põhineb sellel, et ta soojendamisel laguneb kergesti skeemi $NH_4HCO_3 = NH_3 + CO_2 + H_2O$ kohaselt ja moodustuvad gaasid annavadki taignale vajaliku poorsuse. Ammooniumjodiid ($NH_4J$) leiab rakendamist tsinkograafias. Ammooniumsulfiid $[(NH_4)_2S]$ on üks tähtsamaid analüütilise keemia reaktiive. Loendatud piirkondade kõrval etendavad ammooniumiühendid tähtsat osa mõningais keemiatööstuse tootmisprotsessides; samuti kasutatakse neid laialdaselt laboratoorses praktikas.

20) „Kuiva“ elektrielemendi konstruktsioon on skemaatiliselt kujutatud joonisel nr. 156. Katoodiks on elemendi väline tsinkkest *A*, anoodiks söepulk *B*, mille ümber asub peenestatud grafiidi ja $MnO_2$ segu, ümbritsetud kestaga *C*. Anoodi ja katoodi vaheline osa on täidetud niiske jahupastaga ja $NH_4Cl$-ga — *D*. Et vältida vee aurumist, on nõu pealt kas vahaga või bituumeniga (tõrvaga, pigiga jne.) kinni valatud — *E*. Elemendi töö kulgeb järgmiste reaktsioonide kohaselt:



Joon. 156. Kuivelemendi skeem.

katoodil:

$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

anoodil:

$$2NH_4^{\cdot} + 2\ominus = 2NH_4$$

ja seejärel (sekundaarsete reaktsioonidena)

$$2NH_4 = 2NH_3 + 2H$$

$$2H + MnO_2 = H_2O + MnO$$

$$2NH_3 + 2H_2O = 2NH_4OH$$

Kuivelemendid leiavad laialdast praktilist kasutamist. Samade reaktsioonide alusel töötavad ka „märjad“ Leclanché tüüpi elemendid, mida praktikas samuti sageli rakendatakse.

21) Analüütilises praktikas nii sageli tarvitatavat ammooniumsulfiidi-lahust valmistatakse harilikult otseteed laboratooriumis. Selleks küllastatakse $NH_3$ kange lahus $H_2S$-ga, kusjuures moodustub $NH_4HS$:

$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O$$

Saadud vedelik lahjendatakse sama ruumala kange $NH_3$-lahusega. Reaktsiooni

$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O$$

kulgemisel moodustub ammooniumsulfiid. Tema lahus on algul värvusetu, kuid õhus seistes muutub ta polüsulfiidide moodustumise tagajärjel aeglaselt kollaseks.

Peale ülalmainitute on praktiliselt väga tähtsaks ammooniumsoolaks tema sulfaat [$(NH_4)_2SO_4$], mida kasutatakse suurtes hulkades põllumajanduses. Et temas sisaldub protsentuaalselt üsna rohkesti seotud lämmastikku (mida taimed ainult suudavadki omastada), on ammooniumsulfaat sõnnikust tunduvalt tõhusam lämmastikväetis. Selleks, et anda maapinnale 1 kg seotud lämmastikku, kulub ligikaudu 200 kg sõnnikut, aga ainult 5 kg ammooniumsulfaati.

$(NH_4)_2SO_4$ tööstusliku saamise allikaks võivad olla koksiahjude gaasid, milledes koos mitmesuguste teiste ainetega alati sisaldub $NH_3$. Keskmiselt saadakse igast tonnist kivisöest, mis on koksiks töödeldud, umbes 12 kg ammooniumsulfaati. Sel teel saadakse maailmas aastatoodanguna u. kaks miljonit tonni $(NH_4)_2SO_4$.

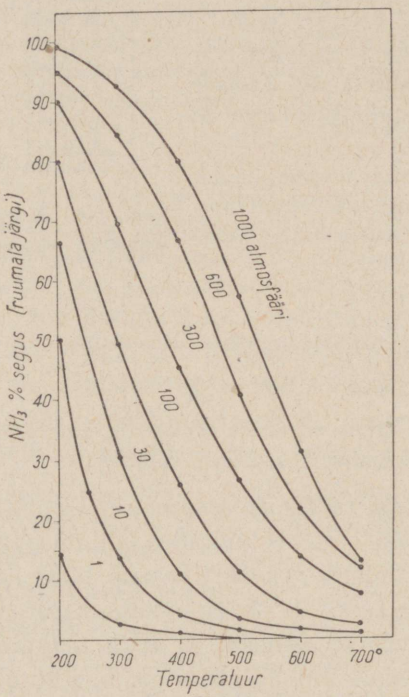
Veel suurema tähtsuse omavad aga meetodid, millede varal saadakse lämmastikuühendeid otseteed õhulämmastikust. Käesoleval ajal omavad suuremat või vähemat tööstuslikku tähtsust kolm sellist mee-

todit, milledest me kahte tähtsamat vaatleme allpool (kolmandat käsitleme §-s 3).

Kõige hiljem tehnikasse sisse toodud (1913. a.), kuid seda kiiremini arenenud on Haber'i poolt väljatöötatud meetod — $NH_3$ sünteesimine elementidest. Rakendades pöördreaktsioonisse

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$$

Le Chatelier' printsiipi, leiame, et $NH_3$ moodustumise kõige soodsamaiks tingimusteks on võimalikult madal temperatuur ja võimalikult kõrge rõhk.



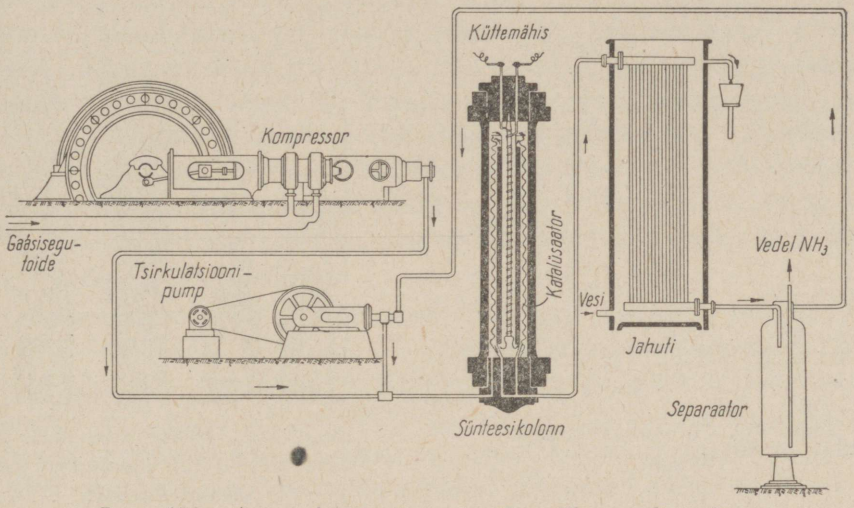
Joon. 157. Tasakaal ammoniaagi sünteesil elementidest.

Joonisel 157 on toodud kõverad, mis iseloomustavad tasakaalsust kõnealuses süsteemis erinevate tingimuste puhul. Nagu neist kõveraist nähtub, kujunevad kasulikud vahekorrad vaid võrdlemisi madalail temperatuuridel (ja kõrgeil surveil). Kuid neis tingimustes (isegi 700° t°-l) on reaktsiooni kiirus sedavõrd väike (ja järelikult toimub tasakaalustumine niivõrd aeglaselt), et ei või juttugi olla tema praktilisest rakendamisest. Seevastu muutub kõrgemail temperatuuridel, kui tasakaalsus kujuneb kiiresti, $NH_3$-sisaldus süsteemis tähtsusetult väikeseks. Nii näib kõnealuse protsessi tehniline läbiviimine võimatuna, sest et me, kiirendades tasakaalsuse k u j u n e m i s t kuumutamise teel, nihutame samaaegselt tema a s e n d i t kahjulikus suunas.

Meil on siiski teada vahend tasakaalsuse saavutamise kiirendamiseks i l m a tasakaaluasendi samaaegse nihutamiseta. Selliseks arvukail juhtumeil abistavaks vahendiks on kohase katalüsaatori rakendamine. Leiti, et metallide osmiumi (Os) ja ruteeniumi (Ru) manulusel moodustub tasakaal küllalt kiiresti juba u. 400° t°-l, s. t. veel küllaldase $NH_3$ protsentuaalse sisalduse puhul. Sellega ongi põhimõtteliselt lahendatud tema sünteesi probleem.

Praegusel ajal on peale haruldaste ja kallite Os ja Ru leitud veel rida teisi antud reaktsiooni katalüsaatoreid. Hästi sobivaks on osutunud eriti

metalliline raud ($Al_2O_3$ ja $K_2O$ lisandusega). $NH_3$ sünteesi tööstusliku seadme skeem on antud joonisel 158. See protsess teostatakse temperatuuridel 400—500° (katalüsaatoril) ja rõhkudel 100—1000 at. $NH_3$ saagis 30—60% piirides teoreetilisest moodustub seejuures kaunis kiiresti. Pärast $NH_3$ eraldamist gaasisegust juhitakse segu uuesti tsüklisse. Haberi meetodil (kui ka teistel käesoleval ajal kasutatavail viisidel) kasvas iga-aastane seotud lämmastiku aastatoodang kümne aastaga, 1913—1923, 7000 tonnilt 325 000 tonnini, ent 1933. aastal saadi seda juba üle miljoni tonni (kuigi kasutati ainult u. 40% olemasolevate seadmete võimsusest).




Joon. 158. Ammoniaagi sünteesi tööstusliku seadise skeem.

Teine tähtis vaba õhulämmastiku sidumise meetod, nn. tsüaanamiidmeetod (Frank ja Caro, 1904. a.) põhineb sellel, et kaltsiumkarbiid (saadakse lubja ja söe segu hõõgkuumutamisel elektrahjus) reageerib kõrgetel temperatuuridel vaba lämmastikuga, moodustades kaltsiumtsüaanamiidi ($Ca=N-C\equiv N$) ja vaba süsiniku võrrandi

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 73 \text{ kcal}$$

järgi.

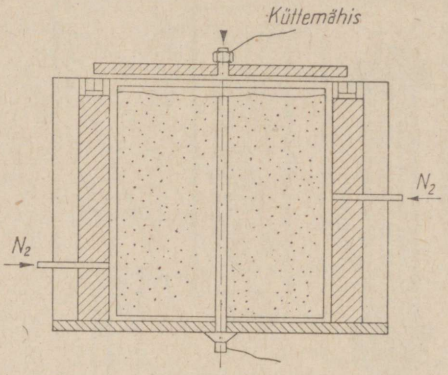
Kaltsiumtsüaanamiidi tootmisahju skeem on antud joonisel 159. See ahi on tulekindlast materjalist valmistatud silinder, mida läbib telje sihis kuumutusmähisega varustatud toru. Pärast ahju täitmist peenestatud $CaC_2$-ga suletakse ahi õhukindlalt ja juhitakse temasse lämmastik. Silmas pidades seda, et tsüaanamiidi moodustumist saadab suure hulga soojuse

eraldumine, piisab segu kuumendamisest kuni 800°-ni, sest edasi kulgeb reaktsioon iseseisvalt.

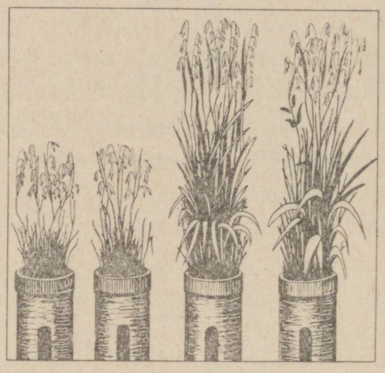
Sel teel saadud kaltsiumtsüaanamiid on (süsiniku lisandist) hall pulber. Ülekuumendatud (s. t. kuumendatud üle 100°) veeauru toimel laguneb ta $NH_3$ eraldumisega:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3 + 54 \text{ kcal}$$

Kaltsiumtsüaanamiidi lagunemine kulgeb vee toimel aeglaselt ka harilikel temperatuuridel. Seepärast võib teda kasutada kui lämmastik-mine-




Joon. 159. Tsüaanamiidiahju skeem.



Joon. 160. Maapinnase kaltsiumtsüaanamiidiga väetamise mõju kaera kasvule.

raalväetist otseselt, andes teda maapinnasse varakult enne külvi. Kaltsiumtsüaanamiidi toime viljakusele on piltlikult näha joonisel nr. 160, kus kahes vasakus potis asub kaer, mis on kasvanud väetamata pinnal, ent kahes paremas — kaer, mis on kasvanud samades tingimustes kui vasakudki, aga on väetatud $CaCN_2$-ga. Kümne aasta kestel, 1913—1923, kasvas iga-aastane seotud lämmastiku toodang tsüaanamiidmeetodil 38 000 tonnilt 140 000 tonnini, 1933. a. aga oli toodang 193 000 tonni. Et tsüaanamiidmeetod ei suuda tulukuselt Haberi meetodiga võistelda, siis võib oletada, et lähemail aastail tema erikaal üldises seotud lämmastiku toodangus üha enam väheneb.

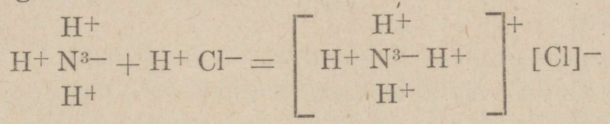
22) Seotud lämmastiku tööstuse edasisel arenemisel omandab nähtavasti suure tähtsuse Basse leiutis (1934. a.), mis näitab (esiotsa ainult laboratoorseis tingimustes), et 2000-atmosfäärise ja veelgi kõrgema rõhu all toimub $NH_3$ süntees lämmastikuvesiniku segust hästi ka ilma katalüsaatorita.

Tegelikult läheneb $NH_3$ saagis 850° t°-l ja 4500-atmosfäärise rõhu all 100%-le. Eriti tähtis on asjaolu, et lähtegaasides ei oma isegi tunduvate hulkade igasuguste lisandite ($H_2S$, CO jne.) olemasolu, mis mürgistavad kiiresti katalüsaatoreid Haberi sünteesi puhul, tegelikult mingit mõju ülikõrgetel rõhkudel toimuva protsessi puhul. Basse meetodi rakendamine tööstuslikus mastaabis võimaldaks niisiis täiesti vältida sellist piinlikku lähtegaaside eelpuhastust, mis on vajalik Haberi protsessi läbiviimiseks. Et just see puhastus on komplitseerituim ja kalleim osa kogu tööstusest, siis annaks temast loobumine suure tehnilis-ökonoomilise efekti.

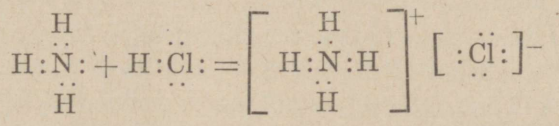
§ 2. **Kompleksühendite moodustumine.** Eelnenud paragrahvis käsitletud $NH_3$ liitumisreaktsioonid veega ja hapetega ei mahu valentssidemete harilike kujutluste raamidesse. Tõepoolest on mõlemad vastastikku toimivad ained täiesti püsivad ja iseseisvaks eksisteerimiseks võimelised elektriliselt neutraalsed molekulid, mis moodustuvad täielikus vastavuses valentsusteooria nõudeile. Ei ühes ega teises liitumisreaktsioonist osavõtjas pole järelikult nõrgalt seotud elektrone, mis oleksid võimelised teostama valentssidet. Ometi näitavad katsekogemused, et liitumisreaktsioon toimub siiski, sageli käsikäes suure hulga soojuse eraldumisega, ja viib jällegi selliste täiesti püsivate produktide moodustumisele, nagu seda on enamik ammooniumsoolasid.

Liitumisreaktsiooni kulgemisel toimuva protsessi iseloom näitab meile ka saadavate produktide — ammooniumsoolade omadusi. Et need soolad annavad lahuseis alati $NH_4$-ioone, siis peab nende moodustumisel toimuma neutraalse $NH_3$ molekuli ja vesinik-iooni ühinemine. Kasutades kõnealuse protsessi puhul Kosseli ja Lewis'i kujutlust, saame näiteks $NH_3$ ja HCl vahel kulgeva reaktsiooni puhul järgmised skeemid:

Kossel'i järgi:



Lewis'i järgi:



Mõlemast skeemist järgneb üks ja sama: $NH_3$ lämmastik tõmbab kloori küljest enda külge vesinik-iooni. Vastandina harilikele keemilistele reaktsioonidele, mis viivad valentssidemete tekkimisele, ei käi kõnealuse protsessiga kaasas uute elektronpaaride moodustumine (või Kosseli järgi: elektronide üleminek). Tema aluseks on ühelt poolt $NH_3$ lämmastiku, teiselt

poolt kloor-iooni *elektrostaatiline* vesinik-iooni *külgetõmbamine*. Et esimene väljendub tugevamini, moodustub ammooniumsool katiooniga $NH_4^+$ ja aniooniga $Cl^-$, milledeks ta vees lahustumisel ka laguneb.

1) On ilmne, et selline vesinik-iooni äratõmbamine toimub seda kergemini, mida nõrgemini teda kinni hoiab vastava happe happejääk (s. t. mida tugevam on viimane). Seepärast on ammooniumsoolade tekkesoojused tugevate hapetega suuremad kui nõrkade hapete puhul. Võttes näiteks HCl ja $H_2O$ (vaadeldes teda kui nõrka hapet), saame:

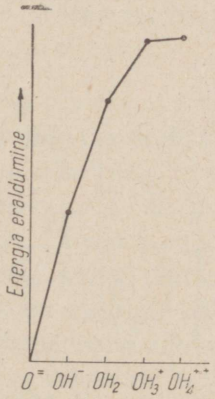
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42 \text{ kcal}$$
$$NH_3 + H_2O = NH_4OH + 8 \text{ kcal}$$

Seevastu toimub ammooniumsoolade lagunemine $NH_3$-ks ja vabaks happeks seda kergemini, mida tugevam happejääk vesinik-iooni ligi tõmbab (s. t. mida nõrgem on antud hape). Seepärast laguneb näiteks $NH_4Cl$ ainult 332° t°-l, kuna $NH_4OH$ on ebapüsiv juba harilikulgi temperatuuril.

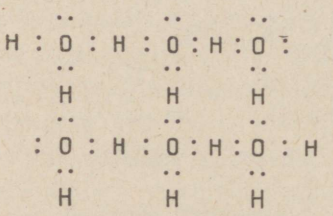
2) Ammoonium-ioon omab palju ühist varem mainitud (VI, § 2, 1) hüdroonium-iooniga ($OH_3^+$). Nad mõlemad moodustuvad tunduvat soojushulka eraldades. Nii arvutati *gaasilistele* ioonidele Hessi seaduse alusel järgmised tekkesoojused:

$$(NH_3) + (H^+) = (NH_4^+) + 207 \text{ kcal}$$
$$(H_2O) + (H^+) = (OH_3^+) + 170 \text{ kcal}$$

Nagu sellest võrdlusest nähtub, on hüdroonium-iooni moodustumise soojus väiksem kui ammooniumil. Seoses sellega on ka hüdrooniumsoolade püsivus väiksem. Viimased on vabas olekus tuntud ainult mõnedelt tugevamailt happeilt. Tuntud on nimelt sool $(OH_3)ClO_4$ ($= HClO_4 \cdot H_2O$), mille kristallstruktuuri uurimine on näidanud, et see on täiesti analoogiline vastava ammooniumsoola — $NH_4ClO_4$ struktuurile.




Joon. 161. $H^+$ järk-järguliseks hapnik-iooni külge liitmiseks kuluv energia.



Joon. 162. Jää molekulaarse struktuuri skeem.

3) Lewis'i veemolekuli mudelist H : O : H järeldub vahetult veel printsipiaalne võimalus, et $OH^+$-iooni kõrval eksisteerib veel $OH_4^{++}$-ioon. Kuid nagu nähtub

joonisel 161 skemaatiliselt kujutatud arvutusandmeist (Kosseli järgi), vähenevad kõik suhtelised energiahulgad, mis eralduvad vesinik-ioonide liitmise puhul negatiivse kahelaengulise hapnik-iooni ($O^=$) külge, vesinik-ioonide arvu suurenemise määral. Seepärast pole $OH_4^{++}$-ioon *lahuseis* püsivaks eksisteerimiseks võimeline, sest isegi juhul, kui ta moodustuks, peaks ta kohe siirduma $OH_3^+$-ks reaktsiooni $OH_4^{++} + H_2O = 2OH_3^+$ kohaselt. Ühtlasi kõnelevad jää röntgenoloogilised uurimised (Barnes, 1930. a.) joonisel 162 skemaatiliselt kujutatud molekulaarse struktuuri poolt, mille puhul iga vesinik on otseseks naabriks kahele hapnikule ja iga hapnik — neljale vesinikule. Nii on *tahkes olekus* $OH_4^{++}$-ioonile vastav konfiguratsioon võimalik.

Ühendeid, mis moodustuvad osiste *kokkutõmbumise* teel ja *ei ole seotud uute elektronpaaride tekkimisega*, nimetatakse *kompleksühendeiks*. On ilmne, et neid ei saa vaadelda valentssidemete kujutluse vaatepunktist (III, § 4) ja nad nõuavad endi käsitluseks mingi erilise teooria arendamist. Millised on viimase teooria suhted valentsusega, selgub järgmisist kaalutlusist. Kui näiteks naatrium ühineb klooriga, siis võib selle protsessi jaotada kahte staadiumi: a) mõlema aatomi valentselektronid ühenduvad paariks, mida seejärel kloor eemale tõmbab ioonide $Na^+$ ja $Cl^-$ moodustumisega, ja b) nendevahelise elektrostaatilise külgetõmbejõu toimel tõmbuvad mõlemad ioonid kokku. Valentsusteooria tegeleb küsimustega, mis on seotud ainult protsessi *esimese* staadiumiga (s. t. uute elektronpaaride tekkimisega). Kompleksühendite teooria seevastu uurib tema *teist* staadiumi (tingitud valentsusereeglite järgi moodustunud osakeste vastastikusest külgetõmbumisest). Seepärast ei asenda ta sugugi valentsusteooriat, vaid on selle vajalikuks täienduseks ja edasiarenduseks.

Ülaltoodud $NH_4Cl$ moodustumise skeemid Kosseli ja Lewis'i järgi näitavad piltlikult, et kõnealuses kompleksühendis omab *tsentraalse* asendi lämmastik. Sellist tsentraalset aatomit või iooni nimetatakse *kompleksimoodustajaks*. Teised kompleksühendi osised on kompleksimoodustaja suhtes asetatud erisuguselt: samal ajal kui vesinikud on vahetult temaga seostunud (asetsevad kompleksi *sisemises sfääris*), on kloor-ioon enam eemaldunud (asetseb *välises sfääris*) ja on järelikult tunduvalt nõrgemini seostunud. Sisemise ja välise sfääri erinevust toonitatakse valemeis harilikult sel teel, et suletakse esimene (koos kompleksimoodustajaga) nurksulgudesse. Näiteks oleks ammooniumkloriidi kompleksne märgistus $[NH_4]Cl$. Nii see valem kui ka Kosseli ja Lewis'i ülaltoodud skeemid rõhutavad kõigi ümber lämmastiku asetunud nelja vesiniku *täielikku üheõiguslust*, olene-

matult sellest, milline neist asetses varem esialgselt võetud $NH_3$-s ja milline liideti külge hiljem.

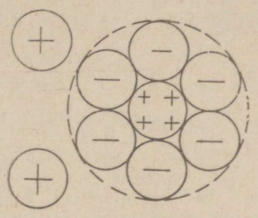
Senini vaatlesime ammooniumsooladel põhinevaid kompleksühendite moodustumisi, kus kompleksimoodustajaks on ammoniaagi lämmastik. Aga märksa sagedamini tuleb tegemist teha kompleksi moodustumisega vabade ioonide juures. Selle juhu tundmaõppimiseks vaatleme kõigepealt ioonide ja dipoolsete veemolekulide vahelist vastastikust toimet. Nagu juba eespool (VI, § 1) märgitud, orienteeruvad veemolekulid iooni elektrivälja toimel kindlal viisil viimase suhtes ja seejärel tõmbab neid ligi dipooli vastupidiselt laetud ots (vt. joon. 111). Sellise ligitõmbamise tulemusena moodustub hüdratiseeritud ioon (joon. 125), mis sellises hüdratatsiooniolekus asubki lahuses. Oletame, et me hakkame nüüd viimast üha enam koondama. Selle protsessi teatavas staadiumis hakkavad lahusest eralduma lahustatud aine kristallid, mis sisaldavad oma koostises ka meie poolt käsitletud iooni. Kui seejuures teda lahuses vahetult ümbritsevad veemolekulid olid temaga ebakindlalt seotud, siis iooni eraldumisel sademesse ei lähe vesi kristalli koostisse. Kui aga, ümberpöördult, iooni ja veemolekulide vaheline side on küllalt kindel, siis läheb ioon ka kristalli koostisse mõninga hulga „kristallvee" molekulidega. Tulemusena saadakse antud aine kristallhüdraat, mis oma olemuselt on vaadeldava iooni ja vee *kompleksühend*. Nii näiteks on violetne kroomkloriidi kristallhüdraat koostisega $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ tegelikult kompleksühend valemiga $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, milles kompleksimoodustaja (ioon $Cr^{+++}$) ümber elektrostaatilise külgetõmbejõu toimel sisemises sfääris kuus dipoolset veemolekuli kinni hoitakse. Samuti kui kompleksühendeid, tuleb vaadelda ka teisi kristallhüdraate (kuigi osa nende kristallveest võib asuda ka välises sfääris).

Nähtavasti võib kompleksühendi moodustumine toimuda antud iooni vastastikusel toimel mitte ainult veega, vaid ka teiste neutraalsete molekulidega. Nii näiteks moodustub ammoniaagi toimel $CuCl_2$ vesilahusesse kompleks koostisega $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, mis laguneb ioonideks $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ ja $2Cl'$. Teisest küljest ei tarvitse kompleksi moodustumine sugugi mitte kulgeda lahuses, vaid kompleksühendid moodustuvad sageli ka tahkete ja gaasiliste ainete vastastikusel toimel. Näiteks annab veevaba $CaCl_2$ ammoniaagi atmosfääris kompleksühendi $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$. Selle protsessi põhiolu jääb seejuures samaks ja seisab neutraalsete molekulide külgeliitmises ühele või teisele ioonile elektrostaatilise külgetõmbe toimel.

Viimane toimib mitte ainult iooni ja dipoolse molekuli vahel, vaid veel suuremal määral erinimeliselt laetud ioonide vahel. Laseme näiteks ühele

positiivsele ioonile külge tõmbuda üheaegselt mitu negatiivset. Kui sealjuures viimaste vastastikune eemaletõukumine on nõrgem nende ligitõmbumisest kompleksimoodustajale, võib saadav grupeering osutuda sedavõrd püsivaks, et ta eksisteerib sellisena nii tahkes olekus kui ka lahuses. Samataoline juhtum esineb näiteks ühendil $K_2[PtCl_6]$, milles kloor-ioonid neljalaengulisele Pt++++-ioonile palju tugevamini ligi tõmbuvad, kui üksteisest eemale tõukuvad (joon. 163). See ühend annab vesilahuseis ioone $2K^{\cdot}$ ja $[PtCl_6]''$.

Lõpuks on täiesti võimalik juhtum, kus antud ioonile on samaaegselt ligi tõmmatud osaliselt vastupidiste laengutega ioonid, osaliselt neutraalsed molekulid. Kui seejuures kompleksimoodustaja ühtesid ja teisi küllaldaselt kindlalt kinni hoiab, saab samataolist tüüpi kompleksühend, näiteks $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, püsiv olla nii tahkes olekus kui ka lahuses, andes viimases ioone $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}$ ja $2Cl'$.



Joon. 163. $K_2[PtCl_6]$ struktuuri skeem.

4) Seda, et näidatud ühendis kergesti dissotsieeruvad ainult kaks kloor-iooni, kaks ülejäänut aga kompleksi sisemises sfääris kinni hoitakse, võidakse otseselt katselisel teel kindlaks määrata. Kui $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$-lahusele lisandada $AgNO_3$, langeb kohe välja AgCl sade. Tema kaalumine ja vastav arvutus näitavad, et kõigist neljast molekulis sisalduvast kloor-ioonist sadestuvad korraga AgCl-na välja ainult kaks. Järelikult asuvad neljast Cl-ioonist ainult kaks välises sfääris. Täieliku keemilise analüüsi resultaatide kõrval tõestabki see esitatud valemit.

Ülalesitatust järeldub, et kompleksühendid võivad olla väga mitmesugused, sest sisemise sfääri koostisse on võimelised astuma nii ioonid kui ka neutraalsed molekulid ja ühed kui teised korraga. Selliste osakeste *üldist* arvu, mis moodustavad *sisemise* sfääri kompleksimoodustaja ümber, nimetatakse kompleksimoodustaja *koordinatsiooniarvuks*. Nii omasime ülalvaadeldud näiteis lämmastikule koordinatsiooniarvu 4, Cr+++-le — 6, Cu++-le — 4, Ca++-le — 8 ja Pt++++-le — 6.

***Harjutus:*** Milliseid koordinatsiooniarve omavad kompleksimoodustajad järgmisis kompleksühendeis: $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, $[Ag(NH_3)_2]NO_3$?

Moodustuva kompleks-iooni *laengu* määramiseks omab otsustava

tähtsuse ühelt poolt kompleksimoodustaja enda laeng, teiselt poolt — sisemisse sfääri astuvate vastupidiste märkidega ioonide laengud ja nende arv. Laengu määramisel võib sisemisse sfääri astuvaid molekule mitte arvestada, sest nad on tervikuna elektroneutraalsed. Näiteks säilib kompleksi $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ puhul kompleksimoodustaja ($Cu^{++}$) kahekordne positiivne laeng ka kogu kompleksele katioonile. $K_2[PtCl_6]$ ja $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ puhul omab kompleksimoodustaja $Pt^{++++}$ ise neli positiivset laengut, aga komplekssed ioonid — $[PtCl_6]''$ ja $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}$ — omavad vastavalt kaks positiivset ja kaks negatiivset laengut.

Teisest küljest peab kompleks-iooni laeng arvuliselt võrduma välise sfääri ioonide summaarse laenguga ja omama vastupidise märgi. Siit on samuti kerge kindlaks määrata komplekssе iooni laengut. Näiteks asuvad kompleksi $K_2[PtCl_6]$ välises sfääris kaks positiivselt laetud kaaliumiooni. Järelikult on komplekssel ioonil enesel kaks negatiivset laengut.

***Harjutus:*** Millised on eelmises harjutuses käsitletud ühendite komplekssete ioonide laengud?

Teades kompleksühendi koostist, on kerge leida ka kompleksimoodustaja enda laeng. On ilmne, et ta peab olema arvuliselt võrdne ja märgilt vastupidine kõigi teiste valemisse kuuluvate iconide laengute algebralise summaga. Nii on näiteks $K_2[PtCl_6]$-le see algebraline summa $(2^+) + (6^-) = (4^-)$. Järelikult omab kompleksimoodustaja (Pt) antud ühendis neli positiivset laengut.

***Harjutus:*** Määrata eelnevate harjutuste kompleksühendite kompleksimoodustajate laengud.

Kuivõrd mitmekesised on kompleksühendid oma koostiselt, samavõrd mitmekesised on nad ka oma sisemise sfääri püsivuselt. Kuigi näiteks $K_2[PtCl_6]$ dissotsiatsiooni puhul tasakaalu

$$K_2[PtCl_6] \rightleftarrows 2K^{\cdot} + [PtCl_6]''$$

kõrval toimub samuti tasakaal

$$[PtCl_6]'' \rightleftarrows Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6Cl',$$

on viimane neist sellel ühendil siiski sedavõrd v a s a k u l e nihutatud, et lahuseis peaaegu üldse pole ioone $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ega $Cl'$. Seevastu on näiteks kompleksil $K_2[CuCl_4]$ analoogiline tasakaal

$$[CuCl_4]'' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4Cl'$$

nihutatud seevõrd p a r e m a l e, et lahjendatud lahuseis peaaegu üldse ei eksisteeri kompleks-ioone $[CuCl_4]''$. Selliste äärmiste juhtude vahel

asub rida vahepealseid, kus lahuseis esinevad samaaegselt suured hulgad nii komplekssseid ioone kui ka nende edasise dissotsiatsiooni produkte.

Nii $K_2[PtCl_6]$ kui ka $K_2[CuCl_4]$ moodustuvad neutraalsete soolade vastastikusel toimel skeemide $PtCl_4 + 2KCl$ ja $CuCl_2 + 2KCl$ kohaselt. Kuigi need mõlemad ühendid alluvad ühesugusel määral „kompleksühendite" definitsioonimõiste piirkonda, nimetatakse $K_2[CuCl_4]$-le taolisi, vähepüsiva sisemise sfääriga aineid tegelikult sageli siiski *kaksiksooladeks* ja märgitakse neid järgmiselt: $CuCl_2 \cdot 2KCl$. Samasugust märkimisviisi kasutatakse tavaliselt ka kristallhüdraatide puhul.

***Katse 14.*** *Kompleksühendite sisemise sfääri võrreldav püsivus.* Ammoniaagi toimel $AgNO_3$-lahusesse langeb esialgu välja must hõbeoksüüdi sade (reaktsioon: $2AgNO_3 + 2NH_4OH = Ag_2O + 2NH_4NO_3 + H_2O$), mis seepeale lahustub ammoniaagi liias, moodustades kompleks-iooni $[Ag(NH_3)_2]^+$ (skeemi $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$ järgi). Teisest küljest, kui lisandada hõbedalahusele kaaliumtsüaniidi (KCN), langeb vahetusreaktsiooni tagajärjel esialgu välja valge sade AgCN, mis seejärel kergesti lahustub KCN liias, moodustades kompleksühendi $K[Ag(CN)_2]$. Nagu ioon $[Ag(NH_3)_2]^+$, on ka ioon $[Ag(CN)_2]^-$ lahuses osaliselt dissotsieerunud skeemide

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$
$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

kohaselt, s. t. nad annavad teatava hulga $Ag^+$-ioone.

Viimaste olemasolu lahuses võidakse tõestada, toimides lahusesse NaOH-ga, KJ-ga ja $(NH_4)_2S$-ga, mis reageerivad $Ag^+$-iooniga järgmiste skeemide kohaselt:

$Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O \downarrow$ must sade
$Ag^+ + J^- \rightarrow AgJ \downarrow$ kollane sade
$2Ag^+ + S^{--} \rightarrow Ag_2S \downarrow$ must sade

Esimene reaktiiv tõestab $Ag^+$-ioonide sisaldust lahuses nende kontsentratsioonide puhul mitte alla u. $10^{-4}$ gramm-ekvivalendi liitris, teine mitte alla $10^{-8}$ ja kolmas — mitte alla $10^{-16}$ gramm-ekvivalendi liitris. Seega suureneb nende reaktiivide tundlikkus reas NaOH — KJ — $(NH_4)_2S$ kiiresti.

Üheksasse katseklaasi valatakse igasse 10 ml 1/10 *n* $AgNO_3$-lahust ja lisandatakse seejärel esimesse kolme à 5 ml vett, teise kolme — à 5 ml 2/1 *n* ammoniaagilahust ja kolmandasse kolme — à 5 ml 4%-list KCN-lahust (KCN-i tuleb käidelda ettevaatlikult, sest ta on väga mürgine). Ühte katseklaasi igast seeriast lisandatakse seepeale paar tilka lahjendatud NaOH-lahust, teise — KJ ja kolmandasse — $(NH_4)_2S$.

$AgNO_3$-lahusega katseklaasides on $Ag^+$-ioone palju ja seepärast annavad kõik kolm reaktiivi sademe. $[Ag(NH_3)_2]^+$-lahusega katseklaasides ei anna NaOH sadet, teised kaks reaktiivi aga annavad. Järelikult asub $Ag^+$-iooni kontsentratsioon siin liitri kohta $10^{-4}$ ja $10^{-8}$ gramm-iooni vahemikus, s. t. kompleksne ioon $[Ag(NH_3)_2]^+$ on vaid tähtsusetult edasi dissotsieerunud. $[Ag(CN)_2]^-$-lahusega katseklaasides ei anna NaOH ega ka KJ sadet, aga $(NH_4)_2S$ annab seda veel siiski. See näitab, et $Ag^+$-ioonide kontsentratsioon on vähem kui $10^{-8}$, aga suurem kui $10^{-16}$ gramm-iooni

liitris, s. t. et kompleksne ioon $[Ag(CN)_2]'$ on vaid tühiselt vähe edasi dissotsieerunud. Nii on kompleksne ioon $[Ag(CN)_2]'$ tunduvalt püsivam ioonist $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$.

5) Ühe või teise kompleksühendi sisemise sfääri püsivust võib kvantitatiivselt väljendada temale karakteerse dissotsiatsioonikonstandi (nn. kompleksi e b a p ü s i v u s e k o n s t a n d i) suurusega. Mida väiksem see suurus on, seda püsivam on (sama koordinatsiooniarvu puhul) sisemine sfäär. Nii omandavad näiteks eelmises katses vaadeldud hõbedaderivaatidele vastavad väljendid järgmise kuju:

$$\frac{[Ag^{\cdot}][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]} = 7 \cdot 10^{-8} \qquad \frac{[Ag^{\cdot}][CN']^2}{[Ag(CN)_2']} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Ebapüsivuse konstantide arvulised tähendused on senini vaid väga väheste kompleksühendite kohta välja selgitatud.

6) Nagu järeldub ebapüsivuse konstantide avaldustest, on iooni-kompleksimoodustaja kontsentratsioon (näiteks $Ag^{\cdot}$) lahuses seda väiksem, mida suurem on kompleksühendi sisemisse sfääri kuuluvate molekulide (näit. $NH_3$) või ioonide (näit. $CN'$) kontsentratsioon. Teisest küljest on ta seda väiksem, mida püsivam on see sisemine sfäär.

Kui lahuses asub mingi raskesti lahustuva elektrolüüdi sade, siis määratakse tema ioonide kontsentratsioon lahustuvuskorrutise suurusega. Kui mõne iooni kontsentratsioon millegi pärast väheneb, läheb vastav sademehulk kohe lahusesse. Seepärast võib, viies sadet sisaldavasse lahusesse ühte või teist ainet, mis moodustab ühega tema ioonidest kompleksühendid, sagedail juhtudel saavutada s a d e m e l a h u s t u m i s t k o m p l e k s ü h e n d i m o o d u s t u m i s e a r v e l. Seda saavutada on nähtavasti seda kergem, mida suurem on antud sademele vastav lahustuvuskorrutis.

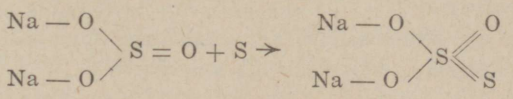
Nii lahustub näiteks AgCl ($Lp = 1 \cdot 10^{-10}$) kergesti ammoniaagi liias, kuna aga AgJ ($Lp = 1 \cdot 10^{-16}$) on temas tegelikult lahustumatu. Viimane asjaolu on tingitud sellest, et AgJ lahustuvuskorrutisele vastav $Ag^{\cdot}$ kontsentratsioon ($10^{-8}$ gramm-iooni liitris) on väiksem, kui see vastab võrdlemisi ebapüsiva kompleks-iooni $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ lagunemisele. Asendades ammoniaagi KCN-ga, võime siiski saavutada ka AgJ lahustumist, sest et sel juhul on seesama $Ag^{\cdot}$ kontsentratsioon juba küllaldane palju püsivama kompleks-iooni $[Ag(CN)_2]'$ moodustumise võimalusel. Sademete lahustumist komplekside moodustumise arvel kasutatakse analüütilises keemias üsna sageli.

Teisest küljest sunnib ta paljudel juhtudel sadestusreaktsioonides hoiduma suurest sadestaja liiast. Kui näiteks sadestada $Ag^{\cdot}$ NaCl-lahuse abil, siis selgub, et selle liia kontsentratsiooni edasikestva suurenemisega kaasub esialgu lahusesse jäänud hõbeda kontsentratsiooni vähenemine, pärast seda aga suureneb ta kiiresti kompleks-ioonide $[AgCl_2]'$ moodustumise tagajärjel. Praegu väljendatut võib illustreerida järgmiste andmetega:

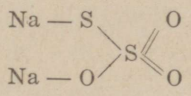
| NaCl kontsentratsioon (g-mol/l) | 0 | 0,004 | 0,036 | 0,35 | 0,9 | 1,9 | 2,9 | 3,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AgCl lahustuvus (millimol/l) | 0,013 | 0,0007 | 0,0019 | 0,017 | 0,10 | 0,39 | 10,0 | 24,9 |

7) Kompleksvalemite kirjutusviisi võib sageli eduga rakendada ka lihtsamate keemiliste ühendite puhul. Et illustreerida kompleksvalemite paremust mõningail juhtudel võrreldes harilike struktuurvalemitega, selleks vaatleme näiteks tiosulfaati.

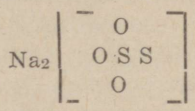
Vastavalt selle soola moodustumise viisile — lihtsale väävli külgeliitumisele $Na_2SO_3$-le, võiksime oodata, et protsess kulgeb skeemi



kohaselt. Kuid tiosulfaadi ja joodi vaheline reaktsioon, mis viib naatriumtetrationaadi moodustumisele, näitab teissugust struktuurvalemit, nimelt:



See vasturääkivus kõrvaldub täielikult, kui tarvitusele võtta tiosulfaadi kompleksne valem

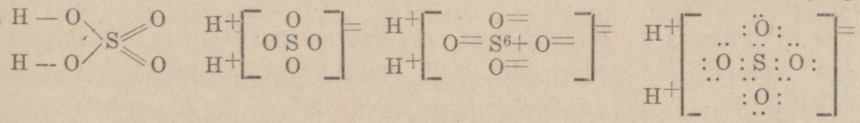


mis rõhutab sisemise sfääri osiste täielikku üheõiguslust $Na^+$-ioonide suhtes, mis on tervikuna seotud komplekssе aniooniga.

8) Harilike struktuur- ja kompleksvalemite kõrval kujutavad mõningail juhtudel väga hästi ühtesid või teisi aine omadusi ka enam detailiseeritud Kosseli ja Lewis'i valemid.

Keemiliste ühendite ehituse väljendusviiside mitmekesisus ise ei tohiks sugugi arusaamatusse viia, sest et ta lihtsalt kajastab uuritavate objektide omaduste mitmekesisust. Seepärast omab iga uus struktuuri väljendamise viis õiguse eksisteerimiseks, kui ta vastu ei räägi katselisile andmeile ja selgitab mingi uuritava objekti omadusi paremini kui varem rakendatud viis. Nii näiteks võib $H_2SO_4$ puhul kasutada iga alljärgnevat struktuurvalemit:

harilik: kompleksne: Kosseli järgi: Lewis'i järgi:



Ühtedel juhtudel sobib $H_2SO_4$ omaduste käsitlemiseks paremini üks neist, teistel juhtudel teine.

9) Ühele ja samale ainele mitmesuguste struktuuri väljendamise viiside kasutamist seaduspäraseks tunnustada omab sügava printsipiaalse mõtte, sest et ta põhiolult tähendab lahtiütlemist vanadest metafüüsilisist kujutlusist — alalisist, muutmatuist ja absoluutselt üksteisega identseist molekulidest. „Enamik looduseuurijaid kujutleb ikka veel, et identsus ja erinevus on leppimatud vastandid, aga mitte samakülgsed poolused, mis omavad tähenduse ainult oma vastastikuses toimes, kaasa arvatud erinevus identsuses“ (Engels). Seoses aktiivsete molekulide õpetuse jne. arenemisega (IV, § 3, 5) ei saa praegusel ajal mingil viisil väita, et kõik teatava aine (näiteks $H_2SO_4$) osakesed ka ühtedel ja samadel tingimustel oleksid absoluutselt ühesugused kõigis omadusis. Pigemini võiks mõelda vastupidist, et ei ole

ainustki molekuli, mis oleks mingi teisega täielikult identne. Kuid sellest vaatepunktist tulebki erinevaid struktuurvalemeid vaadelda nimelt kui selliste, oma identsuse raamides erinevate, reaalselt eksisteerivate molekulide struktuuride väljendust. Siit tuleneb paratamatult samuti printsipiaalne võimalus üleminekuks ühest struktuurist teise, mis sageli otseteed tõestub katseliselt.

§ 3. **Lämmastiku hapnikühendid.** Lämmastiku alalt on tuntud oksüüdid, mis vastavad vormiliselt kõigile valentsiastmeile ühest viieni:

| $N_2O$ | NO | $N_2O_3$ | $NO_2$ | $N_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|
| dilämmastik-oksüüd | lämmastik-oksüüd | dilämmastik-trioksüüd | lämmastik-dioksüüd | dilämmastik-pentoksüüd |

Dilämmastikpentoksüüd ($N_2O_5$) on tahke aine, $N_2O_3$ — vedelik, kuna teised loetletud oksüüdid on harilikes tingimustes gaasilised.

1) Välja arvatud $N_2O$, on kõik lämmastikoksüüdid mürgised. Mürgistusoht on eriti suur seetõttu, et hingamisteed ärrituvad antud juhul vaid võrdlemisi nõrgalt ja rasked nähud (valud rinnus, tugev hingeldus jne.) ilmnevad enamasti alles siis, kui sissehingamisest on mõni tund möödunud. Õhk, mis sisaldab liitri kohta juba 0,5 mg lämmastikoksüüde, võib pärast tunniajalist sissehingamist elukardetava haigustumise esile kutsuda. Teravate mürgistuste puhul kasutatakse esmaabivahendeina suure piimahulga sissevõtmist, hapniku sissehingamist ja samuti kampri süstimist. Krooniliste mürgistuste korral ilmnevad hingamisorganite katarr, vereköhimine, kiirendatud südamepekslemine ja tugev hammaste purunemine.

Dilämmastikoksüüdi ($N_2O$) saadakse kõige hõlpsamini $NH_4NO_3$ lagunemise teel:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O + 30 \text{ kcal}$$

$NH_4NO_3$ sulab 169° t°-l, aga 190° t°-l hakkab ta lagunema ülaltoodud võrrandi kohaselt. Üle 300° tõusva temperatuuri puhul kulgeb $NH_4NO_3$ lagunemine plahvatusega.

$N_2O$ on värvusetu gaas, nõrga meeldiva lõhnaga ja magusavõitu maiguga. Tema sulamistäpp on —102°, keemistäpp —89°. Vees lahustub ta võrdlemisi hästi: üks osa vett absorbeerib 0° t°-l u. 1,3 ja 25° t°-l u. 0,6 ruumala $N_2O$. Veel paremini lahustub $N_2O$ mõnedes orgaanilistes lahustites, näiteks etüülalkoholis.

Kuumutamisel laguneb $N_2O$ võrdlemisi kergesti reaktsiooni

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + 39 \text{ kcal}$$

järgi. Seepärast funktsioneerib ta kõrgendatud temperatuuridel küllalt tugeva oksüdeerijana. Nii süttib temas hõõguv pird (nagu puhtas hapnikuski); tema segud vesinikuga ja $NH_3$-ga plahvatavad kuumutamisel tugevasti. Reaktsioonid kulgevad mõlemal viimasel juhul vaba lämmastiku ja veeauru moodustumisega.

Et hapniku eraldumine $N_2O$-st toimub ainult küllaldaselt kõrgel temperatuuril, ei toeta see põlemist toetav gaas hingamist. Seepärast lämbuks inimene puhtas $N_2O$ atmosfääris. $N_2O$-ga segunenud õhu sissehingamisel ilmneb iseloomustav joobumus, millega kaasub märgatav valutunde nõrgenemine. Seetõttu nimetatakse $N_2O$ *lõbu-* ehk *naerugaasiks* ja teda kasutatakse mõnikord operatsioonide puhul narkootilise vahendina. Vastandina järgmisele oksüüdile (NO) ei ühine $N_2O$ hapnikuga. Tema sisemine struktuur on senini vaieldav, kusjuures on arutlusel järgmised neli valemit:

$$N-O-N \qquad N-N=O \qquad N\equiv N=O \qquad \begin{array}{c} O \\ /\backslash \\ N=N \end{array}$$

millest kõige tõenäosem on kolmas.

***Katse 15.*** $N_2O$ *saamine.* Katseklaas (joon. 17) täidetakse kuni $^1/_3$ kuiva $NH_4NO_3$-ga ja hakatakse teda nõrgalt kuumutama. Pärast soola lagunemise algust tuleb kuumutamist jatkata väga ettevaatlikult, sest muidu kulgeks reaktsioon liiga ägedalt. Kui gaasi eraldumine on ühtlaseks muutunud, kogutakse teda kahte kuuma veega täidetud klaassilindrisse (või kahte purki), mis suletakse siis klaasplaatidega või korkidega.

***Katse 16.*** *Pirru põlemine* $N_2O$-s. Avatakse üks eelmises katses täidetud silinder ja pistetakse temasse hõõguv pird. See süttib kohe põlema ja põleb heleda leegiga edasi.

Harilikes tingimustes ei reageeri lämmastik hapnikuga. Alles u. 1200° alates hakkab märgatavalt kulgema pöördreaktsioon, kus moodustub lämmastikoksüüd:

$$N_2 + O_2 + 41 \text{ kcal} \rightleftarrows 2NO$$

Nagu nähtub jooniselt 164, on tasakaal u. 1200° t°-l tegelikult veel täielikult vasemale nihutatud. Tasakaal saavutatakse neis tingimustes eriti aeglaselt: näiteks 1500° t°-l kulub tasakaalsuse saavutamiseks 30 tundi. Seevastu vastab kõrgemaile temperatuuridele mitte ainult suurem NO-sisaldus gaasisegus, vaid ka võrreldamatult kiirem tasakaalu saavutamine, mis 3000° t°-l toimub juba miljondike sekundiosade vältel. Seoses sellega moodustub NO atmosfääris alati pikse purgimisel.

Sellele vaatamata, et lämmastikoksüüd on tugevasti endotermiline ühend, on ta harilikes tingimustes (tingituna lagunemise äärmisest aeglusest) tegelikult täiesti püsiv. Laboratooriumides saadakse teda harilikult mitte väga kange $HNO_3$ toimimisel vasesse reaktsiooni

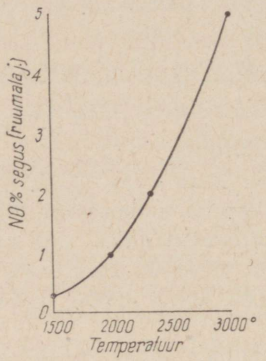
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

kohaselt.

NO on värvusetu, —152° t°-l veelduv ja —164° t°-l tahkuv gaas. Vees lahustub ta võrdlemisi vähe: 100 ruumala vett absorbeerib 0° t°-l üldse

umbes 7 ruumala NO. Mitte väga kõrgeil temperatuuridel annab NO oma hapniku väga raskesti ära. Seepärast kustub temas põlev pird, kuna aga näiteks fosfor NO atmosfääris põleb.

NO-le kõige iseloomustavamad on liitumisreaktsioonid. Nii annab ta klooriga reageerides nitrosüülkloriidi (NOCl), mis on kollane, —6° t°-l veelduv ja —62° t°-l tahkuv gaas. NO ühineb otseselt ka hapnikuga. Samuti on tuntud rida kompleksühendeid, millede sisemises sfääris sisaldub NO.




Joon. 164. NO sünteesi tasakaal.

***Katse 17.*** Lämmastikoksüüdi saamine. Tilklehtriga varustatud kolbi (või katseklaasi) asetatakse vaselaaste ja tilklehtrisse valatakse kontsentreeritud $HNO_3$, mis on sama ruumala veega lahjendatud. Kui seadis on koostatud ja 4 klaassilindrit (või purki) veega täidetult valmis seatud, avatakse tilklehtri kraan, reguleerides happe voolamist selliselt, et reaktsioon kulgeks ühtlaselt. Alguses täitub kolb pruuni ($NO_2$), pärastpoole värvusetu (NO) gaasiga. Viimasega täidetakse kõik neli silindrit, suletakse need siis vee all klaasplaatidega ja hoitakse alal edasisteks katseteks. Nii NO saamine kui ka teised tööd lämmastikoksüüdidega tuleb sooritada tõmbekapis.

Et laboratoorselt suurtes hulkades saada NO, on hõlpus kasutada Kipp'i aparaati. Keskmisse kuuli asetatakse vaselaaste ja seejärel täidetakse aparaat $HNO_3$-ga, mille erikaal on 1,2—1,3. Sel viisil täidetud aparaat on alati tegevuseks valmis.

***Katse 18.*** Pirru kustumine NO-s. Kui avada üks silindreist ja pista sinna põlev pird, siis kustub see kohe.

***Katse 19.*** Fosfori põlemine NO-s. NO-ga täidetud silindrisse asetatakse raudlusikal üsna väike tükike valget fosforit, mis seejärel sel teel süüdatakse, et puudutatakse teda heledaks kuumutatud raudtraadiga. Fosfor hakkab põlema ja põleb ära heleda leegiga.

2) NO ja võrdse ruumala $H_2$ segu plahvatab kuumutamisel. $SO_2$ redutseerib lahuses NO $N_2O$-ks, $Cr^{++}$-soolad hapus keskkonnas hüdroksüülamiiniks, neutraalses isegi $NH_3$-ks. NO redutseerub $NH_3$-ks ka vesiniku toimel eraldumise hetkel (Zn + HCl).

Seevastu oksüdeerub NO tugevate oksüdeerijate ($CrO_3$, $HMnO_4$, HOCl jne.) toimel $HNO_3$-ks. Osoon viib NO kergesti üle $N_2O_5$-ks. Kloorvesinikuga moodustab NO väga madalail temperatuuridel vaid tahkes olekus püsiva punase liitprodukti NO . HCl.

3) Nitrosüülkloriidi saamist NO-st ja $Cl_2$-st on kõige parem teostada 50° t°-l ja puidusõe manulusel (viimane etendab katalüsaatori osa). Analoogiliselt kloorile reageerib NO ka broomiga, moodustades mustjaspruuni nitrosüülbromiidi (NOBr), mis veeldub —2° t°-l. Vastandina NOCl-le, mille termiline lagunemine algab alles üle 700° tõusval temperatuuril, laguneb NOBr osaliselt juba harilikel tingimustel. Vastav joodi derivaat on tundmatu, fluoriidi aga võidakse saada NOCl ja AgF vahetusreaktsiooni teel.

Nitrosüülfluoriid (NOF) on värvusetu gaas, keemistäpiga —60° ja sulamistäpiga —133°. Kõik kolm nitrosüülhalogeniidi annavad oma halogeeni ülikergesti ära teistele ainetele. Eriti on NOF-le väga karakteerne reageerimine räniga, booriga ja fosforiga, mis on NOF aurudes isesüttivad. Reaktsiooni produktideks on vastavad fluorühendid ja NO. Vee toimel laguneb NOF lämmastikhappeks ja HF-ks.

4) NO reageerimisel $F_2$-ga moodustub NOF asemel võrrandi

$$4NO + F_2 = 2NO_2F + N_2$$

kohaselt gaasiline (keemistäpp —72°, sulamistäpp —166°) nitriilfluoriid ($NO_2F$). See ei toimi vesinikusse, väävlisse ega söesse, kuid viib, nagu NOF-gi, räni, boori, fosfori ja paljud metallid üle nende fluorühendeiks. Vee toimel laguneb ta HF-ks ja lämmastikhappeks. Analoogiline kloorderivaat ($NO_2Cl$) saadakse osooni toimel NOCl-sse. Ta on värvusetu gaas, mis veeldub —15° t°-l ja tahkub —145° t°-l.

5) Nitrüülhalogeniididele struktuurilt vastavat amiididerivaati — nitramiidi ($NO_2NH_2$) võidakse saada vaid üsna keerulisel kaudsel teel. Ta on vähepüsiv värvusetu kristalne aine, mis kergesti lahustub vees, alkoholis ja eetris. Vesilahuses omab nitramiid selgesti avalduva happelise iseloomu ja läheneb dissotsiatsiooniastmelt $CH_3COOH$-le. Kuid tema reaktsioon leelistega ei vii mitte soolade moodustumisele, vaid nitramiidi lagunemisele $N_2O$-ks ja $H_2O$-ks. Eraldatud on senini ainult üks tema sool — $HgNNO_2$.

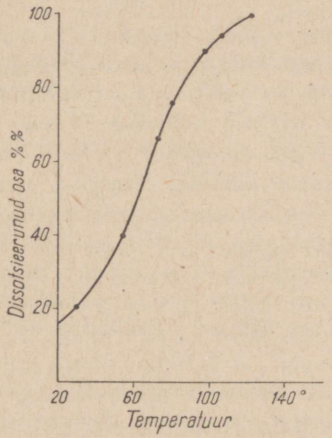
Harilikes tingimustes NO ja õhuhapniku vahel kergesti kulgev liitumisreaktsioon viib lämmastikdioksüüdi moodustumisele:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 26 \text{ kcal}$$

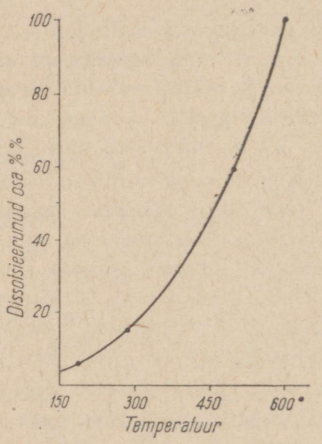
Sellest tingituna läheb atmosfääris pikselaengute mõjul tekkiv NO kohe üle $NO_2$-ks, mis vihmaga imbub maasse. Sel teel suurendavad äikesed seotud lämmastiku hulka pinnases.

$NO_2$ on harilikes tingimustes pruun gaas, mis kergesti veeldub ja siis keeb +22° t°-l. —11 kraadini jahutatult tardub see vedelik värvusetuks kristalseks massiks. Tema molekulkaalu määramine gaasilises olekus annab arvud, mis asuvad tema harilike ($14 + 2 \cdot 16 = 46$) ja tema kahekordistatud (92) suuruste vahel, kusjuures need arvud muutuvad olenevalt katse temperatuurist, vähenedes selle kõrgenemisel ja vastupidi — suurenedes selle alanemisel.

Selliseid tulemusi seletatakse kindla tasakaalu olemasoluga $NO_2$ ja dilämmastiktetroksüüdi ($N_2O_4$) molekulide vahel. Sellest molekulkaalu määramisest u. 150° t°-l saadud kaalust, mis läheneb 46-le, võib järeldada, et neis tingimustes on gaasis ainult $NO_2$ molekulid, mis madalamail temperatuuridel hakkavad osaliselt liituma paarikaupa, moodustades $N_2O_4$ molekule. Et moodustumisprotsessi, kus ühe ja sama aine neutraalseist molekulidest moodustuvad komplitseeritumad osad täiesti kindla koostisega kahe-, kolme- jne. -kordse molekulkaaluga, nimetatakse polümerisatsiooniks, siis võime öelda, et temperatuuridel alla 150° polümeriseerub $NO_2$ osaliselt $N_2O_4$-ks. See toimub seda suuremas ulatuses, mida madalam on temperatuur, ja oma külmumistäpi lähedal (—11°) koosneb aine juba eranditult $N_2O_4$ molekulidest. Kui aga kuumutada $N_2O_4$, siis dissotsieerub (depolümeriseerub) ta harilikeks molekulideks.




Joon. 165. $NO_2$ polümerisatsiooni tasakaal.




Joon. 166. $NO_2$ termilise dissotsiatsiooni tasakaal.

Igale —11° ja +150° vahelisele temperatuurile vastab kindel pöördreaktsiooni tasakaalsus:

$$2NO_2 \underset{\text{dissotsiatsioon}}{\overset{\text{polümerisatsioon}}{\rightleftarrows}} N_2O_4 + 5{,}5 \text{ kcal}$$

Selle tasakaalu seisud erinevail temperatuuridel on näidatud graafiliselt joonisel 165. Et $N_2O_4$ on värvusetu, $NO_2$ aga omab punakaspruuni vär-

vuse, on tasakaalu nihkumist gaasisegu kuumutamisel või jahutamisel kerge jälgida tema värvuse muutuse järgi.

Alates u. 140 kraadist muutub $NO_2$ NO-st ja hapnikust moodustumise reaktsioon märgatavalt pöörduvaks. Temale karakteersed tasakaalude seisud erinevail temperatuuridel on näidatud joonisel 166. Nagu viimasest nähtub, ei saa $NO_2$ üle 620° tõusva temperatuuri puhul harilikul rõhul enam püsida.

$NO_2$ on äärmiselt tugev o k s ü d e e r i j a. Süsi, väävel, fosfor jne. põlevad temas kergesti ära. Paljude orgaaniliste ainetega annab ta tugevasti plahvatavad segud. Vesinik redutseerib $NO_2$ katalüsaatori (näit. Pt) manulusel, andes $NH_3$ ja vee. $NO_2$-l avaldub kalduvus liitumisreaktsioonideks tunduvalt nõrgemini kui NO-l.

6) Hapniku ja NO liitumise reaktsioon on ses suhtes eriti huvitav, et ta on üks neid väheseid tuntud juhtumeid, kus keemiline protsess temperatuuri tõusmisel ei kiirene, vaid veidi isegi a e g l u s t u b. Üldist teoreetilist seletust sellisele anomaalsele nähtusele ei o'e senini veel olemas. Kõnealusel juhul on ta võib-olla samuti seotud NO molekuli sisemise struktuuri anomaalse muutumisega ergastuse puhul: kaugus N ja O tuumade vahel neis ei suurene (nagu see harilikult toimub), vaid väheneb. Kui oletada, et tuumadevahelise kauguse vähenemisega alaneb paralleelselt ka molekuli reageerivus, siis muutub arusaadavaks kõnealuse reaktsiooni kiiruse vähenemine kuumutamisel, sest mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem šansse on tekkida ergastatud, s. t. antud juhul v ä h e m reaktsioonivõimelistel molekulidel. Sellise oletuse poolt kõneleb eriti asjaolu, et reaktsioon $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ aeglustub samuti temperatuuride kõrgendamisel.

***Katse 20.*** NO ü h i n e m i n e h a p n i k u g a. Ühelt katses nr. 17 NO-ga täidetud silindrilt võetakse ära teda kattev klaas. Ava juures moodustub kohe pruun $NO_2$ pilv, mis pikapeale täidab kogu silindri.

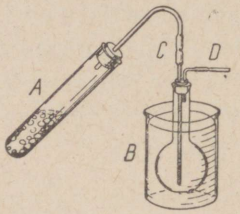
***Katse 21.*** $N_2O$ e r i n e v u s h a p n i k u s t. Peale hapniku on $N_2O$ ainus värvusetu gaas, mis paneb hõõguva pirru süttima. Kiireks selgitamiseks, kumma gaasiga tegemist on, võib kasutada seda asjaolu, et vastupidi hapnikule $N_2O$ ei reageeri NO-ga.

Klaasplaadiga kaetud ning NO-ga täidetud silindrile asetatakse kummuli samuti klaasplaadiga suletud ning $N_2O$ sisaldav silinder. Kui nüüd samaaegselt eemaldada mõlemad plaadid ja sel teel asetada mõlemad silindrid avadega vastamisi, siis ei toimu segunevate gaaside vahel mingit reaktsiooni (kui aga katse ajal pääseb silindrisse veidi õhku, siis moodustub muidugi $NO_2$, kuid üsna vähe).

***Katse 22.*** $NO_2$ s a a m i n e. Et laboratoorsel teel $NO_2$ saada, kasutatakse peamiselt $Pb(NO_3)_2$ kuumutamisel kulgevat lagunemisreaktsiooni: $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$. $NO_2$ eraldamiseks hapnikust kasutatakse seda $NO_2$ omadust, et ta kergesti veeldub.

Koostatakse seadis, nagu on näidatud joonisel 167, kusjuures raskesti sulavasse katseklaasi *A* raputatakse $^1/_3$ ulatuses peenestatud ja veest vabastatud (kuumutades ja segades teda portselankausis kuni pruunide aurude nõrga eraldumiseni) $Pb(NO_3)_2$,

millele on kasulik gaaside ühtlase eraldumise otstarbel lisandada veidi läbikuumutatud liiva. Klaas *B* täidetakse vee ja lume seguga (veel parem — lume või peeneks tambitud jää ja soola seguga). Vastuvõtjaks kasutatav kolb peab olema täiesti kuiv. Kui seadis on korrastatud, hakatakse katseklaasi soojendama, alguses nõrgalt, pärastpoole tugevamini. Eralduvate pruunide aurude läbimisel kolvist veeldub $NO_2$ ja koguneb põhjale pruuni (sagedamini rohelise — vee jälgede manuluse tagajärjel) vedelikuna, hapnik aga eemaldub. Kui on saadud veidi vedelat $NO_2$, katkestatakse katseklaasi soojendamine.




Joon. 167. $NO_2$ saamine.

***Katse 23.*** T a s a k a a l $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$. See katse on tehnilisest küljest eelneva katse järjeks. Katseklaasi ärajuhtiv toru lahutatakse kummivoolikust *C* ja viimane suletakse näpitsaga. Seepeale võetakse vedela $NO_2$-ga kolb jahutussegust välja, kuivatatakse väljastpoolt ja soojendatakse siis (heas tõmbekapis!) kergelt, hoides teda kõrgel põleti kohal. Seejuures aurub vedel $NO_2$ ja tõrjub kolvis asuva õhu välja. Pärast vedeliku kadumist kolvist suletakse kummivooliku ots näpitsaga. Sel viisil osutub kolb täidetuks $NO_2$ ja $N_2O_4$ gaasilise seguga. Märgates kolvis oleva gaasi tumepruuni värvust (võrdlemisi palju $NO_2$), asetatakse kolb külma vette (veel parem — koos lumega). Gaasi värvus muutub nüüd helekollaseks, mis näitab tasakaalu nihkumist polümerisatsiooni suunas. Kui kolbi jälle soojendada, nihkub tasakaal uuesti $NO_2$ suunda ja gaasi värvus muutub tumepruuniks.

7) Kui arvutada väliste elektronide üldist hulka $NO_2$ molekulis, siis saadakse arv 17 (lämmastikust 5 ja hapnikust $2 \cdot 6$). Et valentssideme teostab e l e k t r o n p a a r, peaks viimane olema püsivamaks süsteemiks kui üksik elektron. Seepärast võiks oodata, et p a a r i t u arvu elektronidega molekulid (nn. „paaritud" molekulid) on iseäranis kalduvad mitmesuguseile liitumisreaktsioonidele, eriti polümerisatsioonile (s. t. endataoliste liitumisele). Selle oletuse õigsust kinnitab juba see asjaolu, et rõhuv enamik kõigist püsivaks eksisteerimiseks võimelisist aineist koosneb „paaris"-molekulidest. Väheste erandite hulka kuulub eriti NO, mis omab molekulis 11 välist elektroni ja liitub kergesti rea mitmesuguste ainetega, kuid avaldab polümerisatsiooni tunnuseid vaid madalail temperatuuridel.

$NO_2$ (või $N_2O_4$) lahustumisel vees moodustuvad l ä m m a s t i k- ($HNO_3$) ja l ä m m a s t i k u s-($HNO_2$) happed:

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

Kuna $HNO_3$ on lahuses täiesti püsiv, laguneb $HNO_2$ kergesti pöördreaktsiooni

$$2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

kohaselt. Seepärast kulgeb $NO_2$ reaktsioon veega tegelikult võrrandi

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

järgi.

Kui $NO_2$ lahustamist teostada suure hapniku- (õhu-) liia manulusel, siis oksüdeerub eralduv NO nende toimel $NO_2$-ks. Niisiis võib $NO_2$ tegelikult täies ulatuses üle viia $HNO_3$-ks summaarse skeemi

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

kohaselt. Samal viisil (kuid mitte $HNO_3$ enese, vaid tema soolade moodustumisega) kulgeb ka $NO_2$ lahustumise protsess leelisis, eeldusega, et seal samaaegselt esineb hapniku liig. Kui aga lahustamist teostada viimase puududes, siis moodustub näiteks reaktsiooni

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

järgi lämmastikus- ja lämmastikhappe soolade segu, sest vastandina $HNO_2$ enesele on tema soolad lahuseis küllalt püsivad.

***Katse 24.*** $NO_2$ reaktsioon veega. $NO_2$ sisaldavasse kolbi (joon. 167) valatakse kiiresti veidi vett ja suletakse ta siis tihkelt. Kui nüüd kolbi hästi loksutada, siis muutub tema sisu värvusetuks. Näpitsa *D* avamisel põhjustab kolbi tungiv õhk gaasi kollastumise. Ühtlasi värvib vedelik sinise lakmuspaberi punaseks. Mõlemad proovid koos tõestavad seega ülaltoodud $NO_2$ ja vee vahelist reaktsiooni.

Lämmastikushappesoolasid nimetatakse nitrititeks. Nagu anioon $NO_2'$ ise, nii on nemadki enamikus värvusetud. Peaaegu kõik nitritid on vees hästi lahustuvad (raskemini teistest — $AgNO_2$). Ainult mõned nitritid sulavad ilma lagunemata. Siia kuuluvad kõigepealt $NaNO_2$ ja $KNO_2$, mis leiavad suurtes hulkades tarvitamist keemiatööstuses (peamiselt orgaaniliste värvainete valmistamisel). Mõlemaid neid soolasid saadakse kõige sagedamini vastavate nitraatide sulatamisel koos metallilise Pb-ga. Reaktsioon kulgeb näiteks võrrandi

$$NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$$

järgi. Kõik nitritid on äärmiselt mürgised. $HNO_2$ ennast ei ole vabas olekus veel saadud ja ta on tuntud vaid väga lahjades vesilahustes. Isegi neis tingimustes laguneb ta aeglaselt, moodustades $HNO_3$ ja eraldades NO-d. $HNO_2$ happelised omadused avalduvad üsna nõrgalt ($K = 5 \cdot 10^{-4}$) ja tugevuselt ületab ta vaid veidi $CH_3COOH$. Oksüdeerivad omadused on $HNO_2$-le eeskätt karakteersed ja avalduvad väga tugevasti, kusjuures ta redutseerub enamikel juhtumeil NO-ks. Teisest küljest oksüdeerub $HNO_2$ tugevate oksüdeerijate (näit. $HMnO_4$) toimel $HNO_3$-ks.

*Katse 25.* HJ oksüdatsioon $HNO_2$ toimel. $H_2SO_4$-ga hapustatud KJ-lahusele lisandatakse veidi mingi nitriti lahust. Kohe toimub vaba joodi eraldumine. Reaktsiooni võrrand?

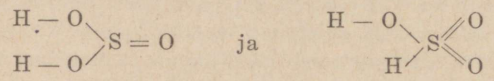
*Katse 26.* $HNO_2$ oksüdatsioon permanganaadiga. $H_2SO_4$-ga hapustatud $KMnO_4$-lahusele lisandatakse mingi nitriti lahust. Kohe toimub vedeliku värvusetuks muutumine. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 27.* $NaNO_2$ saamine. Väikeses raudkausis sulatatakse 10 g $NaNO_3$ ja sulanud massi segades lisandatakse talle väikeste portsjonite kaupa u. 25 g metallilist Pb. Sulanud massi soojendatakse veel 20 min. edasi, teda kogu aeg segades, ja valatakse ta siis raudplaadile. Jahtunud suland töödeldakse kuuma veega, filtritakse vedelik kollasest PbO sademest ja proovitakse filtraati nitraadi esinemise suhtes KJ ja $KMnO_4$ vahelise reaktsiooniga.

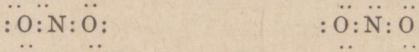
8) $HNO_2$ jaoks eksisteerivad tõenäoselt kaks teineteisesse siirdumise võimelist struktuuri:

$$H-O-N=O \qquad \text{ja} \qquad H-N\lessgtr{O \atop O}$$

Nähtavasti on metallide nitritid ehitatud vastavalt esimesele neist, ent $HNO_2$ orgaanilised derivaadid on tuntud mõlemate järgi. Analoogiline on olukord ka $H_2SO_3$-ga, mille jaoks oletatakse kahe järgmise struktuuri eksisteerimise võimalust:



Lewis'i kujutluse vaatepunktist erinevad tähendatud valemid teineteisest ainult vesiniku tuuma (prootoni) asendi poolest molekulis, nagu see on nähtav näiteks $HNO_2$ suhtes järgmistes skeemides:



9) Ühendeina, mis vastaksid $HNO_2$ aluselisele funktsioonile, võib käsitada üldise valemiga NOX, kus X on ühevalentne anioon, nitrosüüli derivaate. Kuigi halogeensed nitrosüülid (X = F, Cl või Br) seisavad kõigilt oma omadusilt tüübilistest sooladest väga kaugel, liginevad mõned teised tuntud sama tüüpi ained ($NOClO_4$, $NOBF_4$) neile juba palju enam. Nitrosüüli soola ($NOHSO_4$) näitena võib käsitada nähtavasti ka nn. nitrosüülväävelhapet, mis väävelhappetööstuses mõnikord sadestub värvuseta kristallidena [NO] [$HSO_4$] pliikambri seintele (nn. „kambrikristallid").

*Katse 28.* Nitrosüülväävelhappe moodustumine. Kuiva $SO_2$-ga täidetud kolbi valatakse pipetist paar tilka suitsevat ($NO_2$ sisaldavat) $HNO_3$. Seepeale suletakse kolb korgiga ja jäetakse seisma. Mõne aja pärast sadestuvad kolvi seintele nitrosüülväävelhappe kristallid.

$HNO_2$-le vastav lämmastikushappe anhüdriid, dilämmastiktrioksüüd ($N_2O_3$) on sinine vedelik, mis jahutamisel alla —103° tardub helesiniseiks kristallideks. $N_2O_3$ dissotsiatsioon hakkab võrrandi

$$N_2O_3 + 10 \text{ kcal} = NO + NO_2$$

kohaselt toimuma juba —2° t°-l ja on seotud nähtavasti vee jälgede katalüütilise mõjuga.

10) $N_2O_3$ saadakse kõige hõlpsamini sel teel, et tilgutatakse kanget $HNO_3$ $As_2O_3$-le (või tärklisele). Reaktsioonil

$$2HNO_3 + As_2O_3 = 2HAsO_3 + NO + NO_2$$

ekvivalentseis hulkades moodustuvad NO ja $NO_2$ ühinevad kergesti nende juhtimisel läbi jahutussegus asetseva toru, sest et $N_2O_3$ lagunemisreaktsioon on pöörduv ja tema tasakaal on madalail temperatuuridel tegelikult täiel määral vasakule nihutatud. Sellest tingituna toimib NO ja $NO_2$ ekvivalentsete hulkade segu analoogiliselt $N_2O_3$-le ja annab näiteks leelisega nitriti:

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

Samuti moodustub $N_2O_3$ (helesinise pulbrina) elektrisädemete vedelast õhust läbimisel.

*Katse 29.* $HNO_2$ eraldumine ja lagunemine. Seoses $HNO_2$ ebapüsivusega moodustub tema soolade lahuste hapustamisel peamiselt $N_2O_3$, mis osaliselt laguneb edasi NO-ks ja $NO_2$-ks. Mingi nitriti lahusele lisandatakse veidi lahjendatud $H_2SO_4$. Vedelik värvub seejuures kohe helesiniseks (või roheliseks — $NO_2$ samaaegse manuluse tõttu) ja tema kohale ilmuvad pruunid $NO_2$ aurud.

11) Vedelas $NH_3$-s lahustatud metallilise Na ja $NaNO_2$ reageerimisel eraldub intensiivselt kollase pulbrina nitroksüülhappe ($H_2NO_2$) naatriumsool, mis moodustub võrrandi $Na + NaNO_2 = Na_2NO_2$ kohaselt. Vaba $H_2NO_2$ ei ole senini veel eraldatud. Tema soolad, mis võivad eksisteerida vaid täielikul vee ja hapniku puudumisel, omavad tugevailmelisi hapendavaid omadusi ja suurt kalduvust liitumisreaktsioonideks.

12) Kui $Na_2O$ kuumutada 110°-ni NO voolus, moodustub ($NaNO_2$ kõrval) reaktsiooni

$$2Na_2O + 4NO = 2NaNO_2 + Na_2N_2O_2$$

kohaselt alalämmastikushappe ($H_2N_2O_2$) naatriumsool. Seda soola võidakse saada ka $NaNO_2$ redutseerimisel naatriumamalgaamiga. $H_2N_2O_2$ eraldamiseks on hõlpus kasutada tema kollase hõbedasoola väga vähest lahustuvust; nimetatud soola töödeldakse seejärel soolhappega.

$H_2N_2O_2$-le antakse harilikult järgmine struktuurvalem:

$$H — O — N = N — O — H$$

Selle valemi kasuks kõnelevad ühest küljest happe molekulaarkaalu määramise tulemused, teisest küljest võimalus teda saada $HNO_2$ ja hüdroksüülamiini reageerimisel skeemi

$$HONH_2 + ONOH = HONNOH + H_2O$$

kohaselt.

Vaba $H_2N_2O_2$ on erakordselt plahvatav valge kristalne aine, mis vees kergesti lahustub (samuti ka alkoholis ja eetris). Kui $H_2N_2O_2$ säilitada kas kuivas olekus või lahuses, laguneb ta aeglaselt, peamiselt skeemi

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$$

järgi. Et see lagunemine on tegelikult mittepöörduv, siis nähtavasti ei saa $N_2O$-d käsitada alalämmastikushappe anhüdriidina.

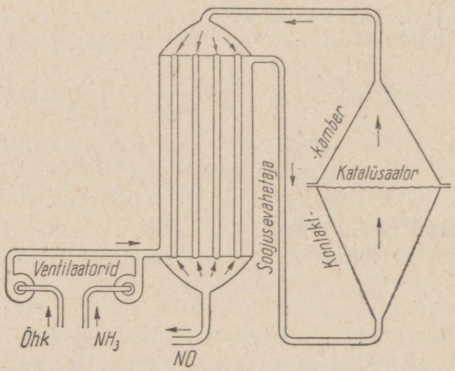
$H_2N_2O_2$ happelised omadused avalduvad väga nõrgalt, ent oksüdeerivad puuduvad üldse. Vesinikuga redutseerub ta *in statu nascendi* vaid raskesti hüdraziiniks, tugevad oksüdeerijad aga (näit. $HMnO_4$) oksüdeerivad teda $HNO_3$-ks. Enamik $H_2N_2O_2$ soolasid (nn. hüponitritid) lahustuvad vees raskesti. Soojendamisel lagunevad nii hape ise kui ka tema soolad, sageli plahvatades.

$NO_2$ ja vee reaktsiooni puhul moodustuv põhiline produkt — lämmastikhape — on tähtsamaid keemilisi ühendeid tehnikas. Suurtes hulkades tarvitatakse teda mineraalväetiste, lõhkeainete, orgaaniliste värvainete, plastiliste masside ja tselluloidlakkide valmistamiseks kui ka terves reas teistes keemiatööstustes. $HNO_3$ valmistamiseks võib kasutada kolme tehnilist meetodit, kusjuures lähteaineiks on vastavalt: a) sünteetiline $NH_3$, b) õhk ja c) looduslik salpeeter.

Nendest esimese olemus seisneb $NH_3$ katalüütilises oksüdeerimises õhuhapnikuga. Ostwald selgitas (1900. a.) oma töödega, et $NH_3$ ja õhu liia juhtimisel üle kuni 500°-ni kuumutatud Pt-katalüsaatori moodustub NO reaktsiooni

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 216 \text{ kcal}$$

kohaselt. NO viiakse seejärel kergesti üle $NO_2$-ks ja $HNO_3$-ks. Tööstusliku seadme skeem Ostwaldi protsessi läbiviimiseks on kujutatud joonisel 168.



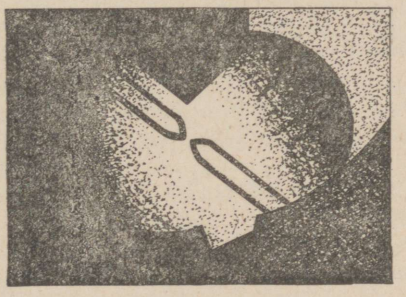

Joon. 168. Tööstusliku seadme skeem $NH_3$ katalüütiliseks oksüdeerimiseks.

13) Katse näitab, et aeg, mille kestel reageerivad gaasid katalüsaatoriga kokku puutuvad, ei tohi ületada 0,0003 sekundit, sest vastasel juhul lagunevad esialgu moodustuvad lämmastikoksüüdid lämmastikuks ja hapnikuks. Seepärast kasutatakse tehniliselt Pt-katalüsaatorit 5—10% roodiumiga (mis annab parema NO saagise kui puhas Pt) peene võrguna, mille läbi puhutakse lähtegaaside segu. Praktikas kasutatakse $NH_3$ ja õhu segu, mis sisaldab mitte üle 11% $NH_3$ ruumala järgi. Lämmastikoksüüdide maksimaalne saagis moodustab u. 97% teoreetilisest.

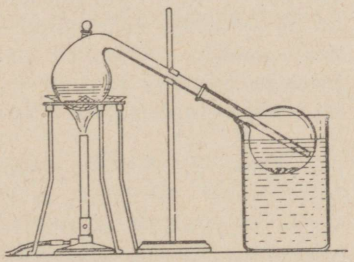
*Katse 30.* $NH_3$ katalüütiline oksüdatsioon. Suurde laia kaelaga kolbi valatakse paar ml kontsentreeritud $NH_3$-lahust ja 1- kuni 2-minutilise tugeva loksutamisega antakse tõuge $NH_3$ aurude ja õhu segu moodustumisele. Kui siis asetada kolbi hõõgkuumendatud Pt-plaadike, siis jatkub selle hõõgumine reaktsiooni soojuse mõjul. $NH_3$ katalüütilise oksüdatsiooni tulemusena ilmuvad kolbi esmalt lämmastikoksüüdide pruunid aurud, hiljem aga tume udu, mis koosneb $NH_4NO_2$ ja $NH_4NO_3$ osakestest.

Teise viisi — lämmastikhappe saamise otseselt õhust — töötasid välja Birkeland ja Eyde 1905. a. Nagu nähtub jooniselt 164, saavutatakse NO sünteesi puhul elementidest enam-vähem kasulik tasakaaluseisund vaid väga kõrgetel temperatuuridel, pealegi moodustub see seisund neis tingimustes tegelikult momentaanselt. Seega kujunes NO sünteesi tehnilise teostamise ülesanne järgmiselt: oli hädavajalik leida viis, mis võimaldaks õhku kuumendada võimalikult kõrge temperatuurini ja moodustunud gaasisegu seejärel väga kiiresti jahutada alla 1200°, et mitte anda moodustunud NO-le võimalust uuesti laguneda lämmastikuks ja hapnikuks.

Selle ülesande lahendamisel tarvitasid Birkeland ja Eyde kuumutajaks volta kaare leeki, mis andis u. 4500-kraadise temperatuuri. Kui selline kaar paigutada tugeva elektromagneti pooluste vahele, siis puhundub kaar laiaks ja moodustub leegiketas, nagu on näidatud joonisel 169.



Joon. 169. Volta kaar magnetiväljas.



Joon. 170. $HNO_3$ laboratoorne saamine.

Kui temast õhujuga läbi juhtida, siis kuumeneb viimane leegiga kokkupuutumise momendil väga tugevasti, aga jahtub seejärel peaaegu kohe alla 1200°. Edasisel gaasisegu jahtumisel ühendab NO endaga hapnikku, moodustades $NO_2$, millest seejärel saadaksegi $HNO_3$.

Kuigi protsessi tehnilisel läbiviimisel moodustab kaare läbinud gaasisegu NO-sisaldus ruumalaliselt vaid 2%, ei etenda see siiski erilist osa, silmas pidades lähteaine — õhu tasuta kasutamist. Palju tähtsamaks teise meetodi puuduseks on elektrienergia suur kulu. Selle tõttu kasu-

tatigi teda peamiselt maades, mis on rikkad odavate elektriallikate, nagu koskede, mägijõgede jne. poolest. Kümne aasta — 1913—1923 jooksul kasvas iga-aastane seotud lämmastiku tootmine kaarmeetodi järgi 15 000 tonnilt 36 000 tonnini.

Viimane, kolmas $HNO_3$ saamise meetod — salpeetrist — oli varemalt ainuke tehniliselt kasutatav, aga praegusel ajal omab ta vaid teisejärgulise tähtsuse. Tema aluseks on salpeetri ja kontsentreeritud $H_2SO_4$ kuumutamisel kergesti kulgev reaktsioon:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

See protsess teostatakse suurtes malmretortides, mida kuumutatakse lahtisel tulel. Moodustuvad $HNO_3$ aurud lenduvad ja kondenseeruvad pärast jahutamist happekindlast savist vastuvõtjais.

14) Nagu nähtub ülaltoodud võrrandist, kasutatakse $HNO_3$ saamiseks vaid üks $H_2SO_4$ vesinik. Tingitud on see sellest, et kõrgeil temperatuuridel, mis on teise vesiniku reaktsiooni sisseviimiseks vajalikud, laguneb moodustuv $HNO_3$ tugevasti, ühtlasi lüheneb ka kasutatava aparatuuri eluiga. Peale selle saadakse neis tingimustes kergesti sulava vesiniksulfaadi asemel raskesti sulav $Na_2SO_4$, mida on väga raske reaktsiooniruumist eemaldada.

15) $HNO_3$ saamise protsessi teostatakse kõige lihtsamal kujul u. 160° t°-l, kusjuures tekib moodustuva happe osaline lagunemine. Palju paremaid tulemusi annab töötamine vähendatud rõhu all (Valentiner'i viis). Et neis tingimustes lagunemistemperatuur tunduvalt alaneb, ei lagune $HNO_3$ peaaegu sugugi ja teda saadakse peaaegu veevabas ja väga puhtas olekus. Peale selle suureneb rohkesti ka lagunemisprotsessi enda kiirus ($HNO_3$ kiirema eemaldumise tagajärjel reaktsioonisfäärist).

***Katse 31.*** $HNO_3$ s a a m i n e. Retorti (joon. 170) asetatakse 10—20 g peenestatud $NaNO_3$ ja 10—20 ml kontsentreeritud $H_2SO_4$. Seejärel hakatakse seda soojendama; samaaegselt jahutatakse vastuvõtjana kasutatavat kolbi, keerates teda külmaveeklaasis. Varsti koguneb kolbi veidi kontsentreeritud $HNO_3$, mis on osalise lagunemise tagajärjel kahvatukollane.

Puhtas olekus on $HNO_3$ värvusetu (säilitamisel kiiresti kollastuv) vedelik, erikaaluga 1,52; ta tahkub —41° t°-l ja keeb +86° t°-l. Keemisega käib kaasas osaline lagunemine reaktsiooni

$$4HNO_3 + 29 \text{ kcal} = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

kohaselt.

Lahustudes destilleeruvas happes, värvib $NO_2$ ta kollaseks või punaseks (olenevalt $NO_2$ hulgast). Et $NO_2$ seejärel aeglaselt eraldub lahusest, nimetatakse sellist hapet s u i t s e v a k s. Puhta $HNO_3$ lagunemine toimub ülaltoodud skeemi kohaselt juba harilikel temperatuuridel.

Veega seguneb $HNO_3$ igasuguses vahekorras, kusjuures tema lahustumisega kaasub suure soojushulga eraldumine. Harilikult sisaldab praktikas kasutatav kontsentreeritud $HNO_3$ u. 65% $HNO_3$ ja omab erikaalu 1,40.

16) Alamal on esitatud andmed, mis näitavad $HNO_3$ vesilahuste erikaalu ja keemistäpi olenevust protsentuaalsest $HNO_3$-sisaldusest. Neist andmeist nähtub, et

| % $HNO_3$ | 99,7 | 94,1 | 86,0 | 69,8 | 65,3 | 47,5 | 24,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Erikaal | 1,52 | 1,50 | 1,48 | 1,42 | 1,40 | 1,30 | 1,15 |
| Keemistemperatuur (kraadides) | 86 | 99 | 115 | 123 | 119 | 113 | 104 |

maksimaalse keemistäpi (123°) omab lahus, mis sisaldab 69,8% $HNO_3$. Seepärast saadakse ka sellise kontsentratsiooniga lahus nii nõrgema kui ka kontsentreerituma happe aurutamisel. Viimase saamiseks on hõlpus kasutada hariliku 65%-lise $HNO_3$ korduvat destilleerimist kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga.

***Katse 32.*** Suitseva $HNO_3$ saamine. Katse teostatakse tõmbekapis joonisel 170 kujutatud seadmega. $NaNO_3$ asemel on antud juhul otstarbekas võtta hästi kuivatatud $KNO_3$, sest tema lagunemistemperatuur on kõrgem. Retorti valatakse 15 ml kontsentreeritud $H_2SO_4$ ja 60 g peenestatud $KNO_3$. Segu soojendatakse põletil alguses ettevaatlikult, pärastpoole tugevasti. Temperatuuri tõstmiseks on soovitav retort pealt tüki õhukese asbestpapiga kinni katta. Alguses destilleerub peaaegu värvusetu $HNO_3$, hiljem ilmuvad pruunid $NO_2$ aurud ja vastuvõtjasse koguneb punast suitsevat $HNO_3$.

***Katse 33.*** Suitseva $HNO_3$ reaktsioon $H_2S$-ga. $H_2S$-ga täidetud silindrisse tilgutatakse pipetist suitsevat $HNO_3$. Toimub energiline reaktsioon võrrandi

$$H_2S + 2HNO_3 = 2NO_2 + S + 2H_2O$$

järgi.

Keemilisest küljest on $HNO_3$-le (eriti kangele) iseloomustavad kõigepealt tema tugevailmelised oksüdeerivad omadused. Seejuures on harilikuks $HNO_3$ reduktsiooniproduktiks NO. Ainult väga kangeis lahuseis eraldub NO kõrval ka $NO_2$.

$HNO_3$ viib kõik praktikas sageli esinevad metallid, välja arvatud Au ja Pt, üle vastavateks oksüüdideks. Kui need on $HNO_3$-s lahustuvad, siis saadakse tulemusena $HNO_3$-soolad. Seepärast lahustab $HNO_3$ samuti ka selliseid pingereas vesinikust paremal asuvaid metalle, nagu Cu, Hg, Ag. Eeltoodust järgneb, et nende reaktsioon $HNO_3$-ga kulgeb oma olemuselt kahes staadiumis. Näiteks vase puhul saame:

$$\text{I} \quad 3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$$
$$\text{II} \quad 3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Tegelikult ei reageeri mõned lahjendatud $HNO_3$-ga väga ägedalt reageerivad metallid (näit. Fe) kontsentreerituga, eriti aga suitsevaga. Tingitud on see arvatavasti sellest, et nende pinnal moodustub õhuke, kuid tihe, kontsentreeritud happes lahustumatu oksüüdikiht, mis kaitseb metalli edasise söövituse eest. Selline „passiivsus" on tegelikult iseäranis tähtis Fe juhul, sest ta võimaldab kontsentreeritud $HNO_3$ (10% $H_2SO_4$ lisandiga) vedada raudtsisternides.

Niisama energiliselt kui metallidesse toimib kange $HNO_3$ ka paljudesse metalloididesse ja nende derivaatidesse. Nii oksüdeerub S tema toimel (keetmisel) $H_2SO_4$-ks, C — $CO_2$-ks jne. Paljud orgaanilised ained (eeskätt loomsed ja taimsed kiud) lõhunduvad $HNO_3$ toimel, mõned neist isegi süttivad väga kontsentreeritud (eriti — suitseva) $HNO_3$-ga kokku puutudes.

$HNO_3$ eristamiseks $HNO_2$-st on tähtis esimese suhtumine HJ-sse. Kuna $HNO_2$ sedamaid oksüdeerib HJ vabaks joodiks, ei mõju l a h j e n d a t u d $HNO_3$ HJ-sse. K o n t s e n t r e e r i t u d $HNO_3$ oksüdeerib aga mitte ainult HJ, vaid ka HCl. Viimasel juhul aga on reaktsioon pöörduv:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

Eeltoodud võrrandi kohaselt reageerivat segu, mis koosneb 1 osast kontsentreeritud $HNO_3$-st ja 3 osast kontsentreeritud HCl-st, nimetatakse harilikult k u n i n g v e e k s. Ta toimib märksa energilisemalt kui $HNO_2$ ja HCl eraldi. Nii lahustuvad kuningvees kergesti isegi Au ja Pt, moodustades vastavaid kloriide. Kuningvee aktiivse toime alguseks on ühest küljest kloor oma tekkemomendil, teisest küljest — kergesti kloori eraldav nitrosüülkloriid.

17) $HNO_3$ esimeseks redukisiooniproduktiks on nähtavasti $HNO_2$ — l ä m m a s t i k u s h a p e. Kui protsess teostatakse mitte väga kangeis lahuseis, siis eraldub tema lagunemisel gaasidest ainult NO, kuna $NO_2$ annab veega reageerides $HNO_3$ ja NO. Sel viisil on ainsaks neis tingimustes lenduvaks produktiks NO. Kontsentratsiooni tõusul omandab ikka suuremat tähtsust reaktsiooni p ö ö r d u v u s:

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO$$

Kuigi tasakaal on harilikes tingimustes tugevasti paremale nihutatud, eraldub kontsentreeritud lahuseis NO kõrval siiski tunduval määral ka $NO_2$.

*Katse 34.* NO o k s ü d a t s i o o n $HNO_3$-g a. Vastavalt käesoleva peatüki 17. katsele saadud NO juhitakse läbi laias katseklaasis asuva kuuma kontsentreeritud $HNO_3$. Reaktsiooni tulemust on kerge jälgida gaasi värvuse muutuse järgi pärast seda, kui ta on läbinud $HNO_3$.

*Katse 35.* $HNO_3$ redutseerimisel vasega saadavad produktid. Kahte katseklaasi asetatakse veidi vaselaaste. Seepeale lisandatakse ühte neist $HNO_3$ erikaaluga 1,2, teise — 1,4. Esimesest katseklaasist eraldub värvusetu gaas (NO), mis siis alles õhuga kokku puutudes pruunistub. Teises katseklaasis kulgeb reaktsioon märksa energilisemalt.

*Katse 36.* Hg lahustumine $HNO_3$-s. Katseklaasi tilgutatakse tilk Hg ja lisandatakse sinna siis veidi $HNO_3$ erikaaluga 1,2 ($HNO_3$ erikaaluga 1,4, lahjendatud veega 1 : 1). Toimub Hg lahustumine, kusjuures moodustuvad värvusetu $Hg(NO_3)_2$-lahus ja lämmastikoksüüdide pruunid aurud. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 37.* Autokatalüüs $HNO_3$-ga oksüdeerimiste puhul. $HNO_3$ abil sooritatavad oksüdatsioonireaktsioonid on tüübilised autokatalüütilised protsessid, kusjuures katalüsaatori osa etendab osalisel reduktsioonil moodustuv $NO_2$. Seoses sellega lakkab $HNO_3$ täiesti toimimast näiteks vasesse, kui temale lisandada mingit ainet, mis keemiliselt seob $NO_2$ (näit. karbamiidi). Teisest küljest tuleb suitseva $HNO_3$ märksa tugevamat oksüdeerivat toimet võrreldes hariliku $HNO_3$-ga seletada tunduvate $NO_2$ hulkade olemasoluga esimeses. $HNO_3$ oksüdeeriva toime autokatalüütilist iseloomu illustreerib hästi alljärgnev katse. Et vaba $HNO_2$ eraldamisel tema sooladest tunduvalt laguneb, moodustades NO ja $NO_2$, võib $HNO_3$-sse oksüdeeriva katalüsaatori esialgseks sisseviimiseks kasutada mingi nitriti lahust.

Kolmes katseklaasis valmistatakse järgmised segud:

I 10 ml vett + 1 ml 1/10 *n* $KNO_2$ + 1 ml 1/10 *n* $H_2SO_4$
II 10 ml 2/1 *n* $HNO_3$ + 2 ml vett
III 10 ml 2/1 *n* $HNO_3$ + 1 ml 1/10 *n* $KNO_2$ + 1 ml 1/10 *n* $H_2SO_4$

Esimene katseklaas sisaldab niisiis $HNO_2$ ja tema lagunemisprodukte — NO ja $NO_2$, teine — ainult $HNO_3$, kolmas — sama kontsentratsiooniga $HNO_3$ (on ju kõikides katseklaasides üldised ruumalad võrdsed), kuid juba $NO_2$-sisaldusega.

Igasse katseklaasi visatakse seejärel väike tükike hästi puhastatud lehtvaske. Seejuures nähtub esimeses neist vaid nõrk gaasi eraldumine (vase oksüdatsiooni toimel $HNO_2$-ga), teises ei toimu seda alguses peaaegu sugugi, kolmandas aga kulgeb reaktsioon algusest peale juba väga energiliselt. Sellega tõestub $HNO_2$ lagunemisproduktide katalüütiline mõju $HNO_3$ oksüdeerimisaktiivsusele. Teisest küljest kiireneb teise katseklaasi reaktsioon pidevalt ja viib lõpuks vase täieliku lahustumiseni, kuna esimeses katseklaasis reaktsiooni kiirus tegelikult ei muutu. See tõestab, et oksüdeerivaks aineks on nimelt $HNO_3$, $NO_2$ aga etendab katalüsaatori osa.

*Katse 38.* $H_2S$ oksüdatsioon. $H_2S$ oksüdatsioonireaktsioon $HNO_3$-ga tema mitmesuguseil kontsentratsioonidel annab mitmesugused saadused: kontsentreeritud $HNO_3$ (liiaga) oksüdeerib $H_2S$ $H_2SO_4$-ks, lahjendatud $HNO_3$ — peamiselt vabaks väävliks. Viimase reaktsiooniga tuleb sageli tegemist teha kvalitatiivse keemilise analüüsi puhul.

Laias katseklaasis asuvast kuumast lahjendatud $HNO_3$-st juhitakse läbi $H_2S$ vool. Sedamaid toimub mahuka väävlisademe eraldumine, vedeliku kohale ilmuvad aga lämmastikoksüüdide pruunid aurud. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 39.* S oksüdatsioon. Portselankaussi valatakse veidi kontsentreeritud $HNO_3$ ja heidetakse temasse väike tükk väävlit. Kausi kuumutamisel läheb

väävel aeglaselt (broomi jälgede manulusel märksa kiiremini) lahusesse. Peale selle lahuse lahjendamist veega (enne tuleb teda lasta jahtuda ja hape vette valada) võib temas $H_2SO_4$ tõestada $BaCl_2$ toimel. Oksüdatsioonireaktsiooni võrrand?

*Katse 40.* Söe põlemine $HNO_3$-s. Laias katseklaasis olevasse punasesse suitsevasse $HNO_3$ heidetakse väike tükike hõõguvat, põletil enne kuumutatud sütt. Toimub söe energiline põlemine vedeliku pinnal. Et katseklaas katse teostamisel sageli puruneb, siis ei tohi talle liiga lähedal seista.

*Katse 41.* Loomakudede lõhkumine $HNO_3$-ga. Tükikesele villasele riidele tilgutatakse tilk kontsentreeritud $HNO_3$. Märjastatud koht muutub kollaseks (mis on karakteerne $HNO_3$-le ja valkudele) ja hävib.

*Katse 42.* Tärpentini süttimine $HNO_3$-s. Kõrge keeduklaasi põhjale asetatakse kiht liiva ja sellele väike portselankauss, mis sisaldab võrdsed hulgad suitsevat $HNO_3$ ja kontsentreeritud $H_2SO_4$ ($HNO_3$-st vee eemaldamiseks). Sellele segule tilgutatakse längulastud pipetist puhast tärpentini. Iga tilk, mis kaussi langeb, süttib kerge plahvatusega ja põleb kõrge leegiga.

18) Nagu juba eespool tähendatud, on üheks peamiseks $HNO_3$ tarvitajaks lõhkeainetetööstus. Lõhkeaineid tarvitatakse suurtes hulkades mitmesuguseil mäe- ja ehitustöödel, sõja ajal aga kasvab nõudmine nende järele eriti tugevasti. Nii tarvitati Esimese Maailmasõja ajal iga aasta u. 2 miljonit tonni $HNO_3$ lõhkeainete valmistamiseks.

Enamikku lõhkeaineid valmistatakse $HNO_3$ ja mõnede orgaaniliste ühendite reageerimisel kindlakskujunenud tingimustes. Nii saadakse näiteks tselluloosist (harilikult puuvillana) lähtudes püroksüliin:

$$\underset{\text{tselluloos}}{C_6H_{10}O_5} + 3HNO_3 = \underset{\text{püroksüliin}}{C_6H_7O_2(NO_3)_3} + 3H_2O$$

Lämmastiku ja hapniku vahelise sideme ebakindlus, samuti hapniku lähedus süsiniku ja vesiniku aatomeile ajendab püroksüliini molekuli ebapüsivuse. Selle tagajärjel laguneb ta teatavatel välistel (näit. löögi) toimeil kergesti skeemi

$$2C_6H_7O_2(NO_3)_3 = 3N_2 + 9CO + 3CO_2 + 7H_2O$$

järgi. Et püroksüliini lagunemisega kaasub tugev soojushulga eraldumine, siis eraldub gaasilises olekus teiste lagunemisproduktide kombel ka vesi. Väikese ruumalaga tahkest püroksüliinist silmapilkselt suure ruumalaga gaasiliste ainete moodustumine põhjustabki selle efekti, mida nimetatakse plahvatuseks. Iga kg püroksüliini plahvatus sooritab töö, mis võrdub 470 000 kgm-ga.

19) Tselluloosi ja $HNO_3$ vahelise reaktsiooni produktid, mis sisaldavad molekulis ainult ühe või kaks $NO_3$ radikaali, on lähteaineks tselluloidi ja kolloodiumi valmistamisel. Tselluloidi saadakse tselluloosi nitreerimisproduktide ümbertöötamisel koos kampriga, kolloodiumi — lahustamisel alkoholi ja eetri segus. Tselluloid, olles üheks nn. „plastiliste masside" esindajaks, leiab laialdast praktilist rakendamist kinofilmi, hariliku fotofilmi ja igasuguste pisiesemete valmistamisel. Kolloodium oli varemalt lähteaineks ühe tüübi kunstsiidi valmistamisel, samuti kasutatakse teda arstiteaduses lõikehaavade sulgemiseks jne.

Samuti kui oksüdeeriv funktsioon, avaldub $HNO_3$-l tugevasti ka happeline külg. Et järk-järgulisel lahuse lahjendamisel esimene neist kiiresti nõrgeneb, teine aga tugevneb, kulgevad paljude metallide reaktsioonid lahjendatud $HNO_3$-ga üldise tüübi kohaselt, s. t. vesinikku välja tõrjudes. Viimane aga vabas olekus harilikult ei eraldu, vaid tarvitub $HNO_3$ liia redutseerimiseks madalamavalentseteks lämmastiku derivaatideks, mõningail juhtudel isegi $NH_3$-ks.

Väga tugeva ühealuselise happena moodustab $HNO_3$ harilikes tingimustes täiesti püsivaid ja hästi kristalluvaid soolasid. Nagu $NO_3'$-ioon ise, on ka nitraadid enamikus värvusetud. Peaaegu kõik nitraadid on vees hästi lahustuvad.

Kui nitraate kuumutada üle nende sulamistäpi (mõnikord isegi enne viimase saabumist), lagunevad nad, kusjuures nende lagunemise iseloom oleneb katiooni loomusest. Aktiivsemate (pingereas Mg-st vasemal asetsevate) metallide soolad siirduvad hapnikku lõhmates vastavaiks nitriteiks, vähem aktiivsete metallide (Mg — Cu) soolad moodustavad lagunedes oksüüde ja veel vähem aktiivsete (Cu-st paremal asetsevate) metallide soolad lagunevad vabadeks metallideks. Näitena olgu esitatud alljärgnevad nitraatide termilise lagunemise reaktsioonid:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$
$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$
$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Nende reaktsioonide kulgemise erinev iseloom on tingitud vastavate nitritite ja oksüüdide erinevast püsivusest lagunemistemperatuuridel: neis tingimustes on Na nitrit veel püsiv, Pb oma aga on juba ebapüsiv, kuid oksüüd on veel püsiv; Ag-l on ebapüsivad nii üks kui teine ühend, mille tagajärjel toimubki vaba metalli eraldumine.

*Katse 43.* $HNO_3$ toime lakmusesse. Sinise lakmuspaberiga proovitakse nii lahjendatud kui ka kontsentreeritud $HNO_3$-lahust. Esimesel juhul värvub paber punaseks, teisel juhul — alguses punaneb, hiljem aga muutub lakmuse oksüdatsiooni tagajärjel värvusetuks.

*Katse 44.* $HNO_3$ reduktsioon $NH_3$-ks. Katseklaasi heidetakse näputäis tsingipuru ja lisandatakse talle $HNO_3$ tugevasti lahjendatud lahust. Pärast mõneminutilist katseklaasi sisu loksutamist filtritakse vedelik ja lisandatakse filtraadile kanget NaOH-lahust liiaga. Soojendades saadud segu põletil, asetatakse katseklaasi ava juurde veega märjastatud punase lakmuspaberi riba. See sinistub, mis tõestabki $NH_3$ moodustumist $HNO_3$ ja Zn vahelisel reaktsioonil. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 45.* $NaNO_3$ termiline lagunemine. Raskesti sulavas katseklaasis kuumutatakse veidi $NaNO_3$ kuni gaasi eraldumise lõpuni. Viimast proovitakse hõõguva pirruga. Katseklaasis olev jääk lahustatakse pärast jahtumist vees ja proovitakse saadud lahust nitriti suhtes KJ reaktsiooniga.

*Katse 46.* $Pb(NO_3)_2$ termiline lagunemine. Raskesti sulavas katseklaasis kuumutatakse veidi $Pb(NO_3)_2$. Eralduvat hapnikku tõestatakse hõõguva pirru süttimisega, $NO_2$ — gaaside värvuse järgi, PbO — jäägi kollase värvuse järgi pärast kuumutamist.

*Katse 47.* $AgNO_3$ termiline lagunemine. Katse sooritatakse täiesti analoogiliselt eelnevale. Järele jääb hõbe hallmusta pulbrina.

20) Silmas pidades seda, et $HNO_3$-soolad kõrgetel temperatuuridel hapnikku kiiresti eraldavad, põlevad nende ja põlevate ainete segud erakordselt kiiresti. Sellel põhinebki nitraatide kasutamine pürotehnikas ja musta püssirohu valmistamisel. Viimane on hoolega töödeldud segu — $KNO_3$ koos söega ja väävliga. Nn. „normaalne" must püssirohi (68% $KNO_3$, 15% S ja 17% C) vastab ligikaudu koostisele $2KNO_3 + 3C + S$, üldiselt aga kõiguvad osiste suhtelised hulgad üksikuis sortides. Musta püssirohu põlemisreaktsioon kulgeb põhiliselt ligikaudse summaarse võrrandi

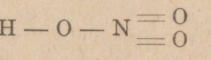
$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$$

kohaselt, kuigi osaliselt moodustuvad samuti CO, $K_2CO_3$, $K_2SO_4$ ja $K_2S_2$. Et musta püssirohu põlemisproduktides sisaldub tahkeid aineid, siis kaasub selle püssirohu plahvatusega suitsu eraldumine. Püroksüliin seevastu ei tekita tahkeid põlemisprodukte; seepärast põlevad ka kõik temal põhinevalt valmistatud püssirohud suitsuta (nn. „suitsuta püssirohi").

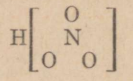
*Katse 48.* Must püssirohi. Portselanuhmris hõõrutakse hästi peeneks pulbriks järgmised täiesti kuivad ained (igaüks eraldi): $KNO_3$, C ja S. Pulbrid raputatakse välja eri pabereile, milledest võetakse siis $KNO_3$, C ja S kaalulises vahekorras 6 : 1 : 1. Kui kõik kolm ainet on paberitükil pirru abil hoolega segi segatud, asetatakse saadud segu raudplekil tõmbekappi ja süüdatakse põlema, puudutades teda hõõguva traadiga. Toimub plahvatus suure hulga suitsu eraldumisega.

21) $HNO_3$ ehitust võib väljendada järgmiste struktuurvalemitega:

harilik

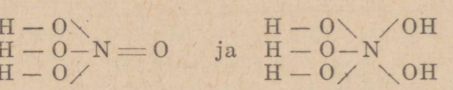


kompleksne



$HNO_3$-le kui ka tema orgaanilisile derivaatidele sobib vabas olekus paremini esimene neist, $HNO_3$ lahjendatud lahuseile ja tema sooladele aga teine.

$HNO_3$ vormid suure hulga keemiliselt seotud vee sisaldusega, nagu



on vabas olekus tundmatud. Neist tulenevad Na-soolad ($Na_2HNO_4$, $Na_3NO_4$, $Na_3H_2NO_5$) moodustuvad $NaNO_3$ sulatamisel $Na_2O$-ga või NaOH-ga. Koos sellega

eraldi kristallidena neile vastavad perkloraadid koostisega $[ON(OH)_2]ClO_4$ ja $[N(OH)_3](ClO_4)_2$. Need soolad on eriti huvitavad selles suhtes, et neis etendab lämmastikhape (õigemini — üks või teine tema veerikkam hüdraat) *aluse* osa. Viimane neist moodustub ($NOClO_4$ kõrval) $N_2O_4$ ja $HClO_4$ otsesel reageerimisel. Reaktsioon kulgeb võrrandi

$$N_2O_4 + 3HClO_4 = NOClO_4 + [N(OH)_3](ClO_4)_2$$

kohaselt.

Derivaatidena, mis vastaksid $HNO_3$ hariliku vormi aluselistele funktsioonidele, võib käsitada nitramiidi ($NO_2NH_2$) ja halogeenide nitriile — $NO_2Hal$ (Hal = F või Cl).

22) Väga kontsentreeritud $HNO_3$ reageerimisel fluoriga võidakse saada ka $HNO_3$ *veiniku* fluoriga asendumise produkt — *fluornitraat* (Cady, 1934. a.). Tema moodustumise reaktsioon kulgeb võrrandi

$$F_2 + HNO_3 = HF + NO_3F$$

järgi.

Fluornitraat on värvusetu gaas, iseloomuliku lõhnaga, veeldub —46° t°-l ja tahkub —175° t°-l. Säilitamisel laguneb ta võrdlemisi kiiresti, aga tema kokkupuutumisel mõnede orgaaniliste ainetega (alkoholiga, eetriga jne.) toimub plahvatus. Vees lahustub fluornitraat üsna hästi, kusjuures ta laguneb vaid võrdlemisi aeglaselt. Reaktsioon lahjendatud NaOH-lahusega kulgeb nähtavasti võrrandi

$$2NO_3F + 2NaOH = 2NaNO_3 + F_2O + H_2O$$

järgi. Kange NaOH-lahusega reageerimisel toimub hapniku eraldumine. Äädikhappega, permanganaadiga ja enamiku metallidega $NO_3F$ ei reageeri, $SbCl_5$-ga ja $TiCl_3$-ga annab ta kollaseid tahkeid liitühendeid (Ruff ja Kvasnik, 1935. a.).

$HNO_3$-le vastavat anhüdriidi — $N_2O_5$ — võib saada NO ja osooni vahelisel reaktsioonil võrrandi

$$2NO + 3O_3 = N_2O_5 + 3O_2$$

järgi.

*Lämmastikhappeanhüdriid*, dilämmastikpentoksüüd on värvusetu, õhus kergesti laialivalguv kristalne aine. Kristallid sulavad +30° t°-l, moodustades kollase vedeliku, mis keeb 45° t°-l. Keemisel toimub $N_2O_5$ osaline lagunemine skeemi

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

kohaselt. Samataoline lagunemine toimub ka valguse mõjul. Üldse osutub $N_2O_5$ vähepüsivaks aineks ja plahvatab mõnikord lihtsalt säilitamisel.

Olles tugev oksüdeerija, reageerib $N_2O_5$ ägedalt paljude orgaaniliste ainetega. Veega ühineb ta energiliselt, andes $HNO_3$. Reaktsioon kulgeb tunduva soojushulga eraldumise saatel.

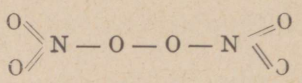
23) $N_2O_5$ toimel 100%-lisele $H_2O_2$-le moodustub väga plahvatav iseloomuliku kloorlubja lõhnaga aine. Sellele alles väga vähe uuritud ühendile omistatakse peroksülämmastikhappe valem — $HNO_4$. Viimase soolasid ei ole tänini veel õnnestunud saada.

Vaikse elektripurgimise toimel $NO_2$ ja suure hapnikuliia segusse ning reaktsioonisaaduse jahutamisel vedela õhuga saadakse väga ebapüsiv valge aine, mille koostis

vastab lihtsale valemile $NO_3$ (Schwarz ja Achenbach, 1935. a.). Et selle *nitrosüülperoksüüdi* reaktsioon veega kulgeb aeglaselt skeemi

$$2NO_3 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + O_2,$$

järgi, siis vastab talle arvatavasti järgmine struktuurvalem:



24) Vastandina lämmastikoksüüdide mitmekesisusele on tuntud ainult kaks lämmastiku ühendit *väävliga* — nimelt $N_4S_4$ ja $N_2S_5$. Esimene neist, nimetatud harilikult *väävellämmastikuks* (tetraväävelteranitriid), moodustub väävli reageerimisel vedela $NH_3$-ga pöördreaktsioonina:

$$16NH_3 + 10S \rightleftarrows 6(NH_4)_2S + N_4S_4$$

Tasakaalu võib tegelikult täielikult paremale nihutada AgJ lisandamise teel, mis seob $S^{--}$-ioone reaktsiooni

$$(NH_4)_2S + 2AgJ = 2NH_4J + Ag_2S\downarrow$$

kohaselt. $N_4S_4$-le oma koostiselt analoogiline lämmastikuderivaat on tuntud samuti ka seleeni kohta, kuna telluuri nitriidile vastab valem $N_4Te_3$.

Väävellämmastik lahustub mõnedes orgaanilistes lahustites, näiteks väävelsüsinikus. Viimase lahusest eraldub ta ilusate kollaste kristallidena, sulamistäpiga 179°. Vees on väävellämmastik lahustumatu, kuid laguneb järk-järgult viimase toimel $NH_3$ ja väävli hapnikuliste hapete moodustumisega. Kuumutatult üle oma sulamistäpi (samuti ka löögi toimel) laguneb $N_4S_4$ plahvatusega reaktsiooni

$$N_4S_4 = 2N_2 + 4S + 128 \text{ kcal}$$

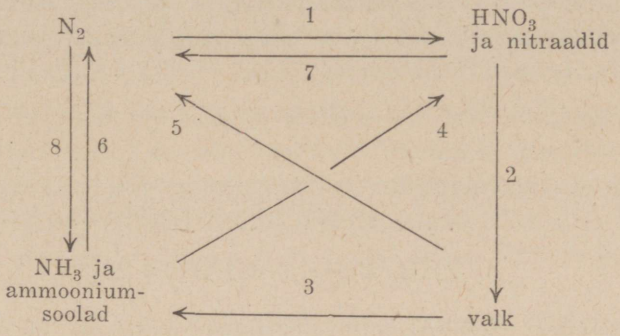
kohaselt.

Üsna tugevasti avaldub $N_4S_4$ kalduvus liitumisreaktsiooniks. Nii näiteks on tuntud hästi kristalluvad ained koostisega $N_4S_4 \cdot 2Cl_2$, $N_4S_4 \cdot 2Br_2$, $N_4S_4 \cdot 3Br_2$, $N_4S_4 \cdot 2NH_3$. Viimase jaoks on võimalik saada vedelas $NH_3$-s mõnede metallide soolasid. Kui $S_2Cl_2$-ga toimida $S_4N_4$-sse, moodustub ühend koostisega $N_3S_4Cl$, milles radikaal $[N_3S_4]$ etendab ühevalentse, ammooniumile analoogilise katiooni osa. Peale kloriidi on tuntud veel rida tema teisi soolasid.

Kui $N_4S_4$ lahuseid kuumutada temaga keemiliselt mittereageerivais lahusteis, siis toimub $N_4S_4$ lagunemine $N_2S_5$ moodustumisega. See dilämmastikpentasulfiid on veripunane vedelik, mis tardub jahutamisel +10°-ni violetthallideks, lõhnalt ja värvuselt joodi meenutavaiks kristallideks. Vabas olekus on $N_2S_5$ ebapüsiv ja laguneb järk-järgult iseenesest. Tema lahused seevastu on orgaanilistes lahustites täiesti püsivad. Vees $N_2S_5$ ei lahustu, laguneb seal aga aeglaselt $NH_3$ ja väävlisademe moodustumisega. Kuumutamisel või löögi toimel laguneb $N_2S_5$ plahvatades.

§ 4. **Lämmastiku ringkäik.** Lämmastik on orgaanilisele elule erandlikult tähtsaks elemendiks. Umbes 16—17% $N_2$ kuulub kõikide valkude koostisse, mis on elusate organismide aluseks. Kõnealune element käib looduses läbi väga mitmesuguste muutuste kindla tsükli.

Vaadeldes nende muutuste üksikuid teid, kasutame alltoodud skeemi, kus on nooltega tähistatud põhilised ning tähtsamad üleminekusuunad. Noolte numeratsiooniga märgitakse edasises arutluses esinevaid numbrilisi viiteid skeemile.




Lämmastikuühendite väike püsivus kõrgete temperatuuride ja veeauru liia tingimustes sunnib oletama, et maakera koore moodustumisel ja tema edasisel jahtumisel säilis suurem osa atmosfääri lämmastikust vabas olekus. Sellised lämmastikku sisaldavad mineraalid, nagu nitriidid jne., kuigi nad tekkisid mõningais tunduvais hulkades, pidid olema mattunud maa sügavaisse kihtidesse, isoleerituna maapinnast lenduvamate ning erikaalult kergemate kivimite tohututе massiividega.

Kõige kõrgemini organiseeritud mateeria — elava olevuse — arendamiseks vajalikud seotud lämmastikuühendid võisid maakera koore pinnal moodustuda vaid pärast tema küllaldast jahtumist. Ebatavaliselt sagedad ning võimsad elektrilaengud ajendasid kaugeil geoloogilisil ajastuil soojas ning väga niiskes atmosfääris veeauru osalise dissotsiatsiooni elementideks ja õhulämmastiku energilise sidumise NO-ks. NO läks seepeale üle $NO_2$-ks ja $HNO_3$-ks, mis koos vihmaga sattus maapinda ja neutraliseerus selles leiduvate süsihappe- ja teiste sooladega. Seega põhjustas maa seotud lämmastiku esimese moodustumise nähtavasti pikne (1).

Maa peal orgaanilise elu arenedes kujunesid $HNO_3$-soolad tähtsaimaks materjaliks taimedele nende kudede põhiaine — valkude (2) töötlemisel. Valgud siirduvad taimedest osaliselt rohusööjate loomade organismi, sealt lihasööjate organismi. Nii ühtede kui teiste ekskremendid, nende laibad, samuti taimede endi jäätmed annavad maapinnale tagasi temast võetud seotud lämmastiku. Erisuguste mädanemisbakterite toimel „mädanevad" nad, s. t. teevad läbi terve rea komplitseeritud biokeemilisi

muutusi, kusjuures neis sisalduv seotud lämmastik läheb lõpptulemusena üle $NH_3$-ks ja ammooniumsooladeks (3).

Need mädanemise lõpp-produktid muutuvad maapinnas edasisel ümbertöötamisel taimedele kergemini omandatavaiks $HNO_3$-sooladeks. Seda üleminekut (4) põhjustav looduslik protsess kannab üldiselt nimetust „nitrifikatsioon" ja kulgeb kahte liiki mikroorganismide — nn. nitroosobakterite ja nitrobakterite toimel.

Nii ühtedele kui ka teistele on $NH_3$ ja ammooniumsoolade oksüdatsiooniprotsess õhuhapniku arvel eluks vajaliku energia allikaks. Seejuures esineb mõlemat liiki bakterite vahel range „tööjaotus". Esimesed kutsuvad esile $NH_3$ oksüdatsiooni ainult $HNO_2$-ni vastavalt skeemile

$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O,$$

teised — $HNO_2$ oksüdatsiooni $HNO_3$-ks:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3$$

Moodustuv $HNO_3$ reageerib maapinnas asuvate süsihappesooladega (Ca, Mg jt.) ja viib neid üle nitraatideks, mida taimed siis uuesti omastavad. Sel viisil sulgub seotud lämmastiku ühendite muutumise põhimine tsükkel.

1) Nitrifitseerivate bakterite töö toimel (samuti pikselaengute purgimise tulemusena) moodustuv $HNO_3$ etendab silmapaistvat osa kivimite porsumises, sest ta mõjub lahustavalt paljudesse mineraalidesse. Nitrifitseerivate bakterite tegevusega on otseselt seotud samuti tšiili salpeetri lademete teke. Tšiili salpeetri sugenemise kohta on olemas kolm hüpoteesi. Vastavalt ühele neist kogunes salpeeter naabruses asuvate mägede nõlvakuilt orgaaniliste ainete lagunemisproduktide pikaajalise väljapesemise tulemusena. Teise hüpoteesi põhjal oli tema lademete moodustumise aluseks $NH_3$ eraldumine vulkaanilistel pursetel. Kõige vanem (ühtlasi ka kõige tõenäosem) teooria oletab, et põhiliseks tooraineks oli merevetikate mass, mida kanti maapinnale geoloogiliste muutuste tagajärjel.

Äsjakäsitletud põhilises tsüklis tulevad siiski ilmsiks kaunis tõsised seotud lämmastiku kaod. Tõepoolest eraldub teatav osa lämmastikku alati vabas olekus nii mädanemise (5) kui ka nitrifikatsiooni (6) puhul. Samal viisil (aga juba täielikult) läheb seotud lämmastik orgaaniliste ühendite kujul üle vabaks lämmastikuks metsade ja steppide tulikahjude puhul (5).

Teine kadude allikas on seotud nn. „denitrifitseerivate" bakterite elutegevusega, kes saavad endile eluks vajaliku energia orgaaniliste ainete põlemisest nitraatide hapniku toetusel järgmise skeemi kohaselt (C = orgaaniliste ainete süsinik):

$$5C + 4KNO_3 = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$

Nende bakterite tegevus viib sel teel nitraate otseselt üle vabaks lämmastikuks (7), mis astub ringkäigust välja.

Kadude allikate kõrval looduses on olemas ka nende täiendamise allikad. Selles suunas jatkavad tegevust ka praegu, kuigi juba palju nõrgemalt kui möödunud ajastuil, atmosfäärsed elektripurged (1). On umbkaudu välja arvutatud, et sel teel viiakse seotud lämmastikku maasse iga aasta 4—15 kg hektari kohta.

Teiseks täiendusallikaks on nn. „lämmastikubakterite" elutegevus, kes on võimelised orgaaniliste ainete manulusel vaba lämmastikku üle viima $NH_3$-ks (8). Esilekutsutud protsess kulgeb nähtavasti järgmise skeemi kohaselt (C = orgaaniliste ainete süsinik):

$$2N_2 + 6H_2O + 3C = 4NH_3 + 3CO_2.$$

Lämmastikubakterid on võimelised soodsais tingimustes koguma maapinda kuni 50 kg seotud lämmastikku hektari kohta.

2) Samuti võivad veelgi suuremaid vaba lämmastiku hulki siduda nn. „mugulbakterid", millede kolooniad moodustavad iseloomustavaid pahku liblikõieliste sugu-



Joon. 171. Mugulbakterite kolooniad juurtel.

konda kuuluvate taimede (ristikheina, lutserni, herne, türgi oa, lupiini jne.) juurtel. Toitudes taimede mahladest, viivad need bakterid atmosfääri lämmastikku ühtlasi üle lämmastikuühendeiks, mida siis omastab peremees-taim. Tänu sellele võivad liblikõielised taimed, vastandina kõigile teistele liikidele, täie eduga areneda pinnaseis, mis on vaesed seotud lämmastiku ühendeist. Veel enam, ristikhein ja teised liblikõielised on

võimsad üldise viljakuse tõstmise vahendid, sest nende juurtega kogutud lämmastik säilib otseselt pinnases, maapealsete osade lämmastik aga tagastatakse peale nende söötmist kariloomadele pinnasele sõnnikus. Prantsusmaal, kus ristikheinakülv juba 100 aastat tagasi laialt külvikorda sisse viidi, õnnestus sel teel teraviljakultuuride keskmist viljasaaki kõrgendada 7—8 tsentnerilt 15 tsentnerile 1 hektarilt. Hea ristikhein kogub pinnases u. 150 kg seotud lämmastikku 1 hektari kohta, lutsern veelgi rohkem. Lõpuks, kui jätta täiskasvanud liblikõielised tervenisti lagunema nende kasvukohale (harilikult teostatakse seda lupiini sissekündmise teel), võib maapinda samuti väga tunduvalt rikastada lämmastikuühenditega (nn. haljasväetisega). Keemilisest küljest pole lämmastiku fikseerimise protsess mugulbakterite toimel veel täielikult selgitatud ja seepärast on seni raske öelda, millisele suunale lämmastiku ringkäigu ülaltoodud skeemis vastab nende tegevus. Silmanähtav on vaid see, et viimase tulemusena toimub seotud lämmastiku hulga suurenemine looduses.

3) Bioloogilisest küljest võib mugulbakterite kooselu liblikõieliste taimedega pidada nähtavasti mitte niivõrd sümbioosiks (s. t. kooseluks, mis toob üheaegselt kasu mõlemale poolele) kui pigemini järjekindlaks vastastikuseks parasitismiks.

Tõepoolest kasutavad bakterid, tungides pinnasest noore taime juurtesse, esialgselt vaid tema mahlu, mitte midagi vastu andes. Atmosfääri lämmastikku hakkavad nad fikseerima vaid pärast seda, kui nende kolooniad on küllaldaselt paljunenud ja tugevnenud. Siis aga vahetuvad osad: täieliku arenemise perioodil surub taim oma hapumate mahladega bakterite elutegevuse alla ja kasutab ära nende kogutud seotud lämmastiku tagavara. Seega parasiteerivad bakterid esialgu taimedel, kasutades viimaste toitvaid mahlu, aga pärastpoole parasiteerib taim baktereil, kasutades viimaste poolt töödeldud limast lämmastikkusisaldavat ainet.

Nagu ülalesitatust nähtub, etendab lämmastiku ringkäigus tohutut osa bakteriaalne maailm. See asjaolu teeb peaaegu võimatuks arvestada ringkäiku kvantitatiivselt. Ometi võib nähtavasti mõelda, et looduslike protsesside vaba kulgemise tingimustes säilib teatav tasakaal ja seotud lämmastiku ühendite üldine hulk looduses muutub aja jooksul vaid tähtsusetult.

Olulisi komplikatsioone toob lämmastiku ringkäiku inimese tahtlik tegevus. Pikkade ajastute kestel on see suunatud olnud eranditult negatiivselt — lämmastikuühendite üleviimisele vabaks atmosfääri lämmastikuks, s. t. tema väljaviimisele ringkäigust.

Tähtsamat osa seejuures etendas tuli. Kui kasutatakse puitu (hiljem kivisütt jms.) kütusena, lagunevad kõik tema lämmastikuühendid põlemisprotsessis, eraldades vaba lämmastikku (5). Peale tule säilitamise oma koldeis põletasid inimesed sageli jahi otstarbeks või külvipindade valmistamise eesmärgil terved metsad ja stepid maha. Hiljem lisandus sellele veel tohutu kütuse tarvitamine tööstuslikuks otstarbeks. Üldiselt on inimkond oma arenemise vältel kütuse põletamise teel suured seotud lämmastiku hulgad ringkäigust välja viinud.

Juba kõige uuemal ajastul hakkas märgatavat tähtsust omandama teine kadude allikas — lõhkeainete tarvitamine. Need kergendavad paljudel juhtudel (mäetööstuses, ehitus- ja mullatöödel, kändude juurimisel jne.) tunduvalt inimese mehhaanilist tööd ja seepärast kasutatakse neid iga aastaga üha suuremas mastaabis. Lõhkeained on enamatel juhtudel koostatud lämmastiku hapnikühendite alusel, kusjuures lämmastik eraldub lõhkemisel vabas olekus (7) ja astub ringkäigust välja. On endastmõistetav, et lõhkeainete kulu tõuseb tugevasti sõdade ajal. Ligikaudse hinnangu järgi viidi Esimese Maailmasõja vältel ligi miljon tonni seotud lämmastikku ringkäigust välja.

Inimese tahtliku tegevuse vastupidine suund, atmosfääri vaba lämmastiku viimine ringkäiku, võis teostuda kahel viisil: 1) kasutades bakterite elutegevust ja 2) kunstlikult sidudes atmosfääri lämmastikku. Esimene neist, liblikõieliste lülitamine külvikorda, oli tuntud juba muistsetele kreeklastele, roomlastele ja hiinlastele, kes teostasid seda ka tegelikult. Praegusel ajal on tal õigesti korraldatud põllumajanduses hiiglasuur osa täita.

Teine tee, atmosfääri lämmastiku kunstlik sidumine, on alles käesoleval sajandil arenema hakanud. Siia kuuluvad Birkeland-Eyde (1), Haber'i (8) ja tsüaanamiid- (8) meetod. Kuigi kõiki neid meetodeid võib käsitada kui keemilise tehnika suursaavutusi, siiski näitab nende kõrvutamine bakterite tööga piltlikult nende jämedust ja ebatäiuslikkust. Tõeliselt oleksid suhtelised energia kulud ühesuuruste seotud lämmastiku hulkade saamiseks iga äsjamainitud meetodi tarvitamisel järgmised:

| „õhu põletamine“ | tsüaanamiid | Haberi meetod |
|---|---|---|
| 9 | 2 | 1 |

Kõigi kolme seast on Haberi protsess tehnilisest küljest järelikult kõige täiuslikum. Aga nagu juba teada, kulgeb ammoniaagi süntees vaid kõrgeil temperatuuridel (mis tugevasti mõjub tema saagise vähenemisele) ja suurtel rõhkudel. Lämmastikubakterid aga teostavad sama sünteesi harilikes tingimustes. Sellest järeldub, et Haberi meetodis peituvad veel suured võimalused tema edaspidiseks täiendamiseks.

Lämmastiku ringkäigu üldised uurimistulemused on kõrvutatud alljärgnevas tabelis. Protsesside üksikud suunad on seejuures nummerdatud vastavalt ülaltoodud skeemile. Nad ise on jaotatud looduses vabalt kulgevaiks ja inimese tahtlikust tegevusest tingituiks. Viimases lahtris on eraldi märgitud protsessid, mis viivad lämmastiku ringkäiku (+-märk) ja mis viivad teda sealt välja (—).

| Suund | Vabalt kulgevad looduslikud protsessid | Inimese tahtlik tegevus | Suhe ringkäiguga |
|---|---|---|---|
| 1 | elektrilaengute purgimised atmosfääris | Birkeland-Eyde meetod | + |
| 2 | taimede kasv | | |
| 3 | loomsete ja taimsete jäätmete mädanemine | kivisõe utmine jne. | |
| 4 | nitrifikatsioon | Ostwaldi protsess | |
| 5 | kaod mädanemisel, tulikahjudel | kütuse põletamine | — |
| 6 | kaod nitrifikatsioonil | kaod Ostwaldi protsessil | — |
| 7 | denitrifikatsioon | lõhkeainete kasutamine | — |
| 8 | lämmastikubakterite töö | Haberi meetod, tsüaanamiidmeetod | + |

Nagu nähtub tabelist, pole inimene tänini veel õppinud ainult ühte suunda läbi viima lämmastiku ringkäigus, nimelt valkude sünteesi (kuigi tema teostamise suunas on juba palju eeltöid tehtud).

Senini oleme vaadelnud lämmastiku ü l d i s t seisu looduses. Tegelikult aga on ometi palju tähtsam lämmastikuühendite seis neil üksikuil maapinna osadel, mida kasutatakse põldudena kultuurtaimede külviks. Sellest vaatepunktist omavad suure tähtsuse need inimese tahtliku tegevuse suunad, mis viivad, üldist seisu muutmata, seotud lämmastiku (samuti taimede eluks kahe teise tähtsa elemendi — fosfori ja kaaliumi) ü m b e r p a i g u t a m i s e l e.

Allpool näitena esitatud kultuurtaimed võtavad oma kasvuperioodi vältel maapinnast välja järgmised seotud lämmastiku keskmised hulgad (kg-des tonni kohta):

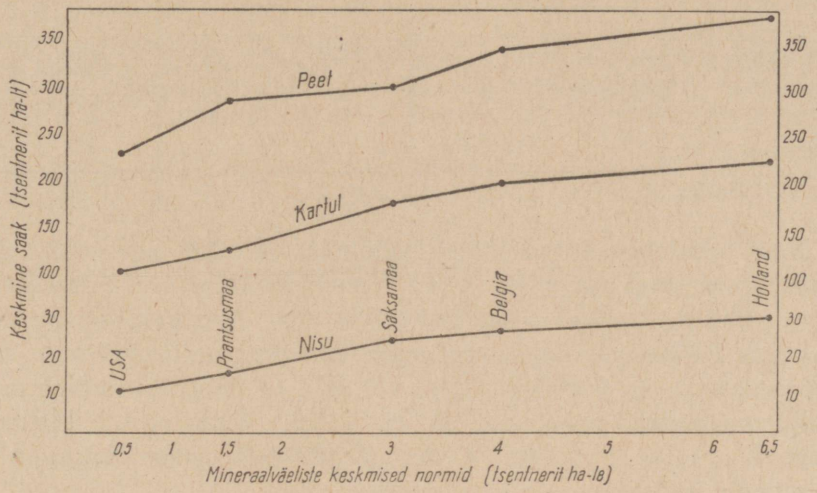
| talirukis | | suvinisu | | kartul | | suhkrupeet | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| tera | kõrs | tera | kõrs | mugulad | pealsed | juured | pealsed |
| 14 | 4,5 | 20,5 | 6 | 3 | 3 | 2 | 3 |

Silmas pidades, et aastane taimekultuuride saak moodustab kogu maakeral umbes miljard tonni, võib välja arvutada, et põldudelt võetakse iga aasta ära u. 25 miljonit tonni seotud lämmastikku.

Põllumajandusproduktide üldisest hulgast kasutatakse koha peal vaid väiksem osa, kusjuures seotud lämmastik tagastatakse ainult osaliselt pinnasele sõnnikuna (mille tonn sisaldab umbes 5 kg N). Suur hulk toodangust (eriti tehnilised kultuurid — puuvill, lina, tubakas jne.) läheb linnadesse, kus teda kasutatakse elanikkonna toitmiseks ja tööstuslikuks ümbertöötamiseks. Sel juhul ei satu lämmastik ega teised maapinnast

taimede kaudu väljavõetud elemendid üldse enam põllule tagasi. Selle tulemusena muutub põldude mullapind järjekindlalt lahjemaks ja viljasaagid hakkavad aasta-aastalt vähenema.

On selge, et seotud lämmastiku ja teiste tähtsamate taimede arenemiseks vajalike elementide süstemaatilist väljavõtmist võidakse mõnevõrra ulatuslikult kompenseerida vaid nende elementide tagastamisega mineraalväetiste näol. Mida võidakse saavutada nende süstemaatilise pinnasesse sisseviimise teel, näitab piltlikult järgnev diagramm:




Joon. 172. Viljasaagi sõltuvus mineraalväetiste tarvitamisest.

Kuigi viljakuse hulgale avaldavad mõju ka külvimaterjali kvaliteet ja maapinna mehhaaniline ümbertöötamine, siiski omab põhilise tähtsuse temasse viidava väetise küllaldane hulk.

Revolutsioonieelses Venes oli mineraalväetiste kasutamine täiesti tähtsusetu (u. 0,07 tsentnerit hektari kohta), kusjuures see peaaegu eranditult põhines impordil. Sellele vastas ka väga madal viljakus, mis moodustas näiteks nisu kohta vaid 7 tsentnerit hektari kohta. Eriti kannatasid mineraalväetiste puuduse tõttu mitmesugused tehnilised kultuurid.

Esimese ja teise viisaastaku kestel loodi Nõukogude Liidus võimas mineraalväetiste tööstus, mille üldine toodang oli 1937. a. u. 8 miljonit tonni. See võimaldab tõsta mineraalväetiste keskmist kasutamist ligikaudu 0,6 tsentnerini hektari kohta, s. t. saavutada USA taset ja seda isegi veidi ületada. Sellega on loodud tingimused põllumajanduslike kultuuride viljakuse tugevaks tõstmiseks juba lähemail aastail.

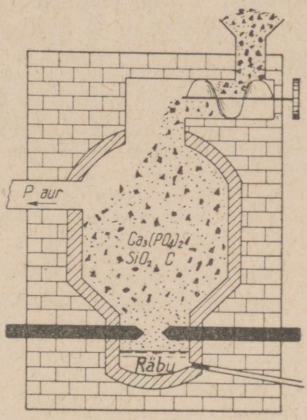
| Meetod | 1913. a. | | 1929. a. | | 1934./35. a. (juulist juulini) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tuhanded tonnid | Erikaal %-des | Tuhanded tonnid | Erikaal %-des | Tuhanded tonnid | Erikaal %-des |
| Looduslik salpeeter . . . . . | 430 | 55,5 | 502 | 21,5 | 178 | 8,7 |
| Söe koksistamine | 284 | 36,8 | 440 | 18,8 | 360 | 17,6 |
| Ammoniaagi sünteesi . . . . . | 7 | 0,9 | 1122 | 48,1 | 1264 | 62,0 |
| Tsüaanamiidmeetod . . . . | 38 | 4,9 | 254 | 10,9 | 238 | 11,7 |
| Kaarmeetod . . . | 15 | 1,9 | 17 | 0,7 | — | — |
| Kokku | 774 | 100 | 2335 | 100 | 2040 | 100 |

Nagu nähtub esitatud tabeli andmeist, etendab lämmastikuühendite saamisel praegusel ajal põhilist osa Haberi protsess, mille osatähtsus iga aastaga tõuseb. Seotud lämmastiku tootmise koguselt seisab esikohal Saksamaa. Et lämmastikutööstus omab suurima sõjalise tähtsuse, siis areneb ta tugevasti ka paljudes teistes riikides. Lämmastiku üldine maailmatoodang moodustab praegusel ajal ligi 5 milj. tonni seotud lämmastikku aastas, kusjuures ligikaudu kaks kolmandikku sellest kogusest langeb ammoniaagi sünteesile.

§ 5. **Fosfor.** Fosfori avastas Brand 1669. aastal. See element kuulub väga levinute hulka, moodustades ligi 0,07% maakera koore aatomite üldarvust. Ta omab erandliku tähtsuse elu jaoks, sest ta kuulub nii taimkui ka loomorganismide (eriti närvi- ja ajukudede) valkude koostisse.

Looduses esineb fosfori peamiselt mineraal apatiidina [$x Ca_5Cl(PO_4)_3 \cdot y Ca_5F(PO_4)_3$] ja fosforiitide lademeina, mis koosnevad $Ca_3(PO_4)_2$-st koos rea mitmesuguste lisanditega. Kaunis suur hulk fosforit kuulub ka loomade kontide ja hammaste koostisse. Et nii fosforiidid kui ka apatiit on lähteaineiks mineraalsete fosforväetiste saamisel, siis on nende maapõuevarade küllaldaste hulkade olemasolu riigis põllumajanduse arengule äärmiselt tähtis. Selles suhtes on NSVL erandlikult hästi kindlustatud: ülemaailmse tähtsuse omavate apatiidi-leiukohtade kõrval, mis asetsevad Koola poolsaarel 2 miljardi tonni suuruses koguses, on Nõukogude Liidu territooriumile koondunud ligi 60% kõigist maailma fosforiitide tagavaradest (Aktjubinski, Moskva-lähedane, Kirovi jt. pahtlad).

1) Kontide mineraalseks aluseks on peamiselt $Ca_3(PO_4)_2$, hammastel — kõvem apatiit. Loomade väljaheited sisaldavad tunduval hulgal fosforiühendeid (lämmastikuühendite kõrval). Nii sisaldab näiteks iga tonn sarvloomade sõnnikut u. 3 kg fosforhapet, kuna inimese uriiniga eraldub teda iga päev u. 4 g. Veel suuremal määral esineb teda lindudel. Nende suurte parvede pesitsemise tulemusena paljude aastate vältel on mõnedel Vaikse ookeani saartel (Peruu ranniku lähedal) moodustunud kolossaalsed lindude ekskrementide (nn. „guaano") lademed, mis on praegusel ajal suurepärase väetamisvahendina tööstuslikuks kasutamisobjektiks. Vihmasadude toimel pestakse kergesti lahustuvad lämmastikuühendid guaanost välja, suur hulk fosforiderivaate jääb aga kohale, aegamisi moodustades fosforiitide lademeid. Mädanemisjäätmeist lämmastikuühendite väljapesemise teel võivad fosforiidid moodustuda ka mitmesuguste loomorganismide massilise hävimise kohtades. Missugust päritolu (kas ekskrementidest või loomade kehadest tekkinud) on ühte või teist tüüpi fosforiitide leiukohad, on mõne fosforiidipahtla kohta ilmeksimatult tõestatud.




Joon. 173. Fosfori saamise elekterahju skeem.

Vaba fosforit saadakse looduslikust kaltsiumfosfaadist $[Ca_3(PO_4)_2]$ selle kuumutamisel liiva ($SiO_2$) ja söega elekterahjus, mida kujutab skemaatiliselt joon. 173. Protsess kulgeb summaarse võrrandi

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$$

järgi. Moodustunud fosforiaurud juhitakse veega niisutatud kondensaatorisse ja kogutakse seejärel vastuvõtjasse, kus sisaldub vett, mille kihi alla kogunebki sulatatud fosfor.

2) Elementaarse fosfori saamise protsess kulgeb tõeliselt üle kahe põhilise staadiumi (Frank ja Fuldner, 1932. a.). Kõigepealt moodustub kaltsiumfosfiid vastavalt võrrandile:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO$$

Moodustunud $Ca_3P_2$ reageerib seejärel $Ca_3(PO_4)_2$-ga, moodustades CaO ja elementaarse fosfori:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 16P$$

Viimasel reaktsioonil saadud CaO annab $SiO_2$-ga ühinedes kaltsiumsilikaadi ($CaO + SiO_2 = CaSiO_3$). Nagu näitavad kogemused, kiirendab lähtesegus sisalduv $SiO_2$ protsessi tunduvalt, kuigi ta pole selle kulgemiseks vajalik (kiirenemine toimub $Ca_3(PO_4)_2$ sulamistemperatuuri alanemise ja CaO sidumise tõttu).

Tuntud on mitmed elementaarse fosfori allotroopsed modifikatsioonid, milledest tuleb tegelikult kokku puutuda vaid kahega: valgega ja punasega. Aurude kiirel jahutamisel moodustub alati valge fosfor, mille erikaal on 1,83, sulamistäpp +44° ja keemistäpp 280°. Fosfori aurud on temperatuuridel alla 800° nelja-aatomilised ($P_4$), sellest temperatuurist kõrgemal algab lagunemine kaheaatomilisteks molekulideks. Valge fosfor on vees tegelikult peaaegu lahustumatu, lahustub aga hästi paljudes orgaanilistes lahustites, eriti väävelsüsinikus ($CS_2$). Viimase lahusest võidakse teda saada suurepäraselt moodustunud värvuseta kristallidena. Müügile lastakse valge fosfor harilikult pulkadeks valatuna. Teda säilitatakse vee all ja võimalikult pimedas.

Valge fosfor läheb säilitamisel pikapeale (väga aeglaselt) üle harilikes tingimustes püsivamasse punasesse vormi. Üleminekuga kaasub soojuse eraldumine (üleminekusoojus):

$$P \text{ (valge)} = P \text{ (punane)} + 4 \text{ kcal}$$

Üleminekut kiirendavad tunduvalt valguse toime ja eriti joodi jälgede manulus. Viimasel juhul kulgeb reaktsioon küllaldaselt kiiresti juba 180° t°-l, mida kasutataksegi punase fosfori tehniliseks saamiseks.

Punane fosfor on pulber, erikaaluga u. 2,2, lahustumatu $CS_2$-s ja lendub tugeval soojendamisel sulamata. Tema aurud annavad tihenemisel uuesti valge fosfori, mis on, vastandina punasele, väga mürgine.

Suurimad hulgad vaba fosforit kasutatakse tuletikutööstuses. Samuti on tal väga tähtis koht sõjatööstuses. Fosfori ühendeid kasutatakse peamiselt mineraalväetistena. Mõned tema komplitseeritud orgaanilised derivaadid (fütiin, glütserofosfaadid) leiavad kasutamist arstiteaduses närvisüsteemi tugevdavate vahenditena.

3) Valge fosfori pulki on noaga kerge lõigata. Seda operatsiooni peab teostama vee all (parimad sellepuhused temperatuurid on 20—25°), sest õhu käes lõikamisel võib fosfor hõõrumise tagajärjel põlema süttida. Samal põhjusel tuleb valge fosfori tükikesi kuivatada sel teel, et neid ettevaatlikult filterpaberi ribadega puudutatakse ja hõõrumist või surumist hoolega välditakse. Mingil juhul ei tohi valget fosforit võtta sõrmedega (vaid ainult tangidega või pintsetiga).

Kuigi punane fosfor (vastandina valgele) ei oksüdeeru õhus, peab tedagi säilitama tihedalt suletavais purkides, sest muidu tõmbab ta niiskust ligi ja rõskub. Sellist rõskunud punast fosforit tuleb tarvitamise eel filtrile asetada, veega hoolega

pesta ja siis kuivatada kuivatuskapis. Punast fosforit saab valge lisandist puhastada sel teel, et teda NaOH-lahusega keedetakse.

4) Juba 0,1 g valget fosforit, mis inimene on sisse võtnud, toob talle surma. Mürgistuste puhul osutub vastumürgiks 2%-line $CuSO_4$-lahus (teelusikatäis iga 5 minuti järel kuni oksendamise alguseni). Põlev fosfor tekitab erakordselt valusaid ning raskesti kinnikasvavaid põletushaavu, mis võivad põhjustada ka organismi üldise mürgistumise. Põletushaavade puhul peab e e l k õ i g e oksüdeerima haava jäänud fosforit. Selleks tuleb põletatud koht viivitamatult hästi läbi pesta $KMnO_4$- või $AgNO_3$- (1 : 10) lahusega ja alles siis veega, mille järel tehakse haavale harilik side. Kõigil fosforiga mürgistumise juhtudel tuleb vältida rasvade (piima, rasvade, õlide jne.) tarvitamist, sest valge fosfor lahustub neis hästi ja organism imeb selliseid lahuseid endasse eriti kergesti.

5) Temperatuuril alla —68° läheb harilik valge fosfor üle teise, samuti värvusetusse modifikatsiooni. Fosfori kristallimisel sulatatud vismutist või valge modifikatsiooni soojendamisel 500-atmosfäärilise rõhu all moodustub v i o l e t n e fosfor, erikaaluga 2,35. Harilik punane fosfor näib olevat vaid segu violetsest koos valge fosfori tahke lahusega violetses. Eriti huvitav on nn. m u s t fosfor, mida saadakse valge fosfori soojendamisel kuni 200°-ni 12 000-atmosfäärilise rõhu all ja mille erikaal on 2,7. See metallilise välimusega aine juhib üsna hästi soojust ja elektrit ning on oma kristallstruktuurilt sarnane As, Sb ja Bi harilike modifikatsioonega.

6) Valge fosfori mürgisuse tõttu on tema kasutamine t u l e t i k k u d e valmistamiseks (mis süttivad juba kergest hõõrumisest ükskõik millise kõva pinna vastu) peaaegu kõigis maades seadusega keelatud. Punase fosfori kasutamisel põhinevaid ja ainult hõõrumisel vastu spetsiaalselt valmistatud pinda (süütepind tikutoosi küljel) süttivaid harilikke tuletikke valmistatakse üksikuis tehaseis mitmesuguste retseptide alusel. Tikupea võib sisaldada näiteks $KClO_3$, S, klaasipuru ja liimi. Süütepinna koostisse kuuluvad harilikult punane fosfor, $Sb_2S_3$ ja liim. Hõõrdumissoojuse toimel läheb väikseim punase fosfori osake üle valgeks, mis süttib õhus ja süütab tikupea koostise. Kaasaegsele tikutööstusele pani aluse saksa teadlane Böttger 1848. a. Suurimaks tuletikkude tootjaks maailmas on Nõukogude Liit (u. 20% maailmatoodangust), kes valmistab neid üle 10 miljardi toosi aastas.

Vaba fosfori keemiline aktiivsus on märksa suurem kui lämmastikul. Nii ühineb ta kergesti hapnikuga, halogeenidega, väävliga ja paljude metallidega. Viimasel juhul moodustuvad nitriididele analoogilised fosfiidid ($Mg_3P_2$, $Ca_3P_2$ jne.). Valge fosfor on märksa reaktsioonivõimelisem kui punane. Nii näiteks oksüdeerub valge fosfor aeglaselt isegi madalail temperatuuridel ja süttib juba 40° t°-l, kuna punane fosfor harilikel tingimustel õhus üldse ei oksüdeeru ja süttib alles 240° t°-l. Täpselt samuti kulgevad ka kõik teised valge fosfori reaktsioonid palju energilisemalt kui punase omad. Samataoline erinevus allotroopsete modifikatsioonide reaktsioonivõimelisuses osutub üldiseks seigaks: ühe ja sama aine kahest kujust on keemiliselt aktiivsem kuju alati vähem püsiv.

***Katse 49.*** P u n a s e f o s f o r i s u b l i m a t s i o o n. Pika klaastoru keskmisse ossa asetatakse veidi punast fosforit ja kuumutatakse teda siis kergelt põle-

tiga. Soojendatud kohast kummalgi pool toruosas moodustub külmadele toruseintele valge fosfori kirme.

*Katse 50.* Valge fosfori sulamistäpp. Pooleni veega täidetud katseklaasi asetatakse tükike valget fosforit ja termomeeter. Katseklaas asetatakse veega täidetud klaasi ja soojendatakse seda seni, kuni fosfor ära sulab. Sel momendil märgitakse termomeetri lugem.

*Katse 51.* Valge fosfori süttimistemperatuur. Raudplaadile asetatakse tükike valget fosforit (filterpaberiga eelkuivatatult) ja puudutatakse teda keema aetud veega täidetud katseklaasiga. Fosfor süttib kohe põlema ja põleb ära, moodustades $P_2O_5$ valge suitsu. Reaktsiooni võrrand?

*Katse 52.* Valge ja punase fosfori süttivuse võrdlemine. Klemmiga kinnitatakse statiivi külge horisontaalne vaskplaat (paksusega mitte alla 1 mm), mille keskele asetatakse kuhjake punast fosforit ja klemmile pisut lähemale — tükike valget fosforit. Seejärel hakatakse soojendama põleti abil klemmist kaugemal asetsevat plaadi serva. Valge fosfor süttib sel puhul varem kui punane, kuigi ta asetseb leegist kaugemal.

*Katse 53.* Fosfori isesüttivus. Peenestatud kujul süttib valge fosfor õhus juba harilikul temperatuuril. Tangide abil kastetakse fosfori $CS_2$-lahusesse kitsas riba filterpaberit ja hoitakse seda paar minutit õhus (tõmbekapis!). $CS_2$ aurumisel eralduvad filterpaberil fosfori pisiosakesed, mis õhus ise süttivad ja süütavad ka paberi, mis põleb roheka leegiga. Katset tuleb teostada tulest eemal, sest $CS_2$ aurud süttivad kergesti.

*Katse 54.* Fosfori „külm leek". Vähese veega täidetud kolbi asetatakse tükike valget fosforit ja kuumutatakse siis vett tugeva keemiseni. Fosforiaurud põlevad kolbi ava juures roheka leegiga, mis on sedavõrd külm, et ta ei süüta isegi paberit.

Fosfor ei ühine otseselt vesinikuga. Kui aga mõnda fosfiidi veega lagundada, näiteks reaktsiooni

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

järgi, siis võib saada $NH_3$-le analoogilist fosforvesinikku (fosfiini) — $PH_3$. See on värvusetu, erakordselt mürgine gaas, vänge küüslaugulõhnaga; ta veeldub —87° t°-l ja tahkub —133° t°-l. Olles vaid nõrgalt eksotermiline ühend (tekkesoojus +2 kcal/g-mol), on fosfiin võrdlemisi ebapüsiv, kuid harilikel temperatuuridel ta iseenesest ei lagune. Ta on väga tugev redutseerija ja süttib õhus u. 150° t°-l. $PH_3$ lahustuvus vees on ligikaudu 1 : 4 ruumalaliselt; orgaanilistes lahustites on see märksa kõrgem. Vastandina $NH_3$-le pole $PH_3$-le liitumisreaktsioonid kuigi karakteersed: fosfoonium- ($PH_4^+$) sooladest on tuntud vaid mõnede hapete omad ($HClO_4$, HCl, HBr, HJ) ja nad on väga ebapüsivad, veega aga ei reageeri $PH_3$ üldse.

7) Fosfooniumsoolad on värvusetud kristalsed ained. Fosfooniumperkloraat on väga plahvatav, halogeniidid aga lenduvad sulamata, kusjuures nad on aurudena praktiliselt täielikult dissotsieerunud $PH_3$-ks ja vastavaks halogeenvesinikuks. Nende termiline püsivus on võrreldamatult väiksem kui analoogilistel ammooniumsooladel, nagu see nähtub alljärgnevaist kõrvutatud temperatuuridest, millede puhul dissotsiatsioonirõhk küünib ühe atmosfäärini:

| | $Cl^-$ | $Br^-$ | $J^-$ |
|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | 332° | 388° | 400° |
| $PH_4^+$ | —28° | 30° | 80° |

Nagu $PH_3$ ise, nii on ka fosfooniumhalogeniidid väga tugevad redutseerijad. Vee toimel lagunevad nad fosfiiniks ja vastavaks halogeenvesinikhappeks. Eriti kergesti toimub selline lagunemine leeliste manulusel, mida kasutatakse selleks, et $PH_3$ saada täiesti puhtas olekus. Teiseks puhta fosfiini saamise meetodiks on valge fosfori soojendamine kontsentreeritud KOH alkohollahusega.

Kõrvuti $PH_3$-ga moodustuvad fosfiidide lagunemisel vee toimel alati väikesed, koostiselt hüdraziinile analoogilised hulgad nn. *vedelat fosforvesinikku* — $P_2H_4$. See on värvusetu vedelik keemistäpiga +58° ja seepärast võidakse teda kergesti eraldada fosfiinist gaasisegu jahutamise teel. $P_2H_4$ ei reageeri hapetega, õhus aga süttib ta juba harilikul temperatuuril. Säilitamisel laguneb ta aegamisi iseenesest (kiiremini valguse käes, kokku puutudes urbsete esemetega või HCl manulusel) $PH_3$-ks ja nn. *tahkeks fosforvesinikuks* — $P_{12}H_6$ (valem on kindlaks määratud lahuse külmumistäpi alanemise järgi valges fosforis). Tahke fosforvesinik on õhus püsiv helekollane pulber, vees ja orgaanilistes lahustites lahustumatu. Huvitav, et ta on võimeline liituma $NH_3$-ga, mis tõestab tema nõrgalt avalduva happelise funktsiooni olemasolu.

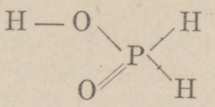
Üheks $PH_3$ saamiseks sagedamini kasutatavaks meetodiks on valge fosfori soojendamine kange leelise vesilahusega. Et seejuures moodustuv fosfiin sisaldab lisandina alati $P_2H_4$, siis süttib ta õhus iseenesest.

Fosfori ja leelise vaheline reaktsioon kulgeb võrrandi

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$$

kohaselt. Teiseks seejuures saadavaks produktiks on *alafosforishappe* ($H_3PO_2$) kaaliumsool.

Vaatamata kolme vesiniku sisaldusele molekulis on alafosforishape ainult *ühealuseline* (ja pealegi küllalt tugev — $K = 9 \cdot 10^{-2}$), mis on hästi kooskõlas temale harilikult antava struktuurvalemiga:



Alafosforishappe-soolad (*hüpofosfitid*) on vees harilikult hästi

lahustuvad. Mõned neist on ebapüsivad juba harilikeski tingimustes. Nii pruunistub esialgselt valge sademena väljalangev hõbedasool ($AgH_2PO_2$) kiiresti ja läheb seejärel mustaks, $Ag^+$ reduktsiooni tagajärjel metalliks.

8) $H_3PO_2$ võidakse saada vabas olekus vahetusreaktsiooni teel, ümberkristallimisega kergesti puhastatava baariumisoola [$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$] ja $H_2SO_4$ (või Pb-soola ja $H_2S$) vahel. Peale lahuse tihnamist ja jahutamist eraldub ta suurte värvusetute kristallidena, mis sulavad 26,5° t°-l ja lagunevad edasisel soojendamisel terve rea mitmesuguste fosforiühendite, peamiselt $PH_3$ ja $H_3PO_4$ moodustumisega. Vees on $H_3PO_2$ kergesti lahustuv. Lahuses näitab ta lagunemistendentsi vesiniku eraldamisega ja $H_3PO_3$ ja $H_3PO_4$ moodustamisega. See lagunemine kiireneb tugevasti (ja muutub tegelikult märgatavaks) metallilise pallaadiumi manulusel, ent samuti ka kangeleeliseses keskkonnas. Vesinikuga redutseerub $H_3PO_2$ tekkemomendil $PH_3$-ks. Väga hapus keskkonnas on ta (eriti soojendamisel) äärmiselt energiline redutseerija. Seevastu ei redutseeri $H_3PO_2$ üsna lahjades külmades lahustes isegi vaba joodi. Tema ülalesitatud struktuurvalem on välja selgitatud ammooniumhüpofosfiti kristallide röntgenanalüüsi tulemuste najal (Zachariasen ja Muni, 1934. a.).

Fosfori reaktsioon hapnikuga annab olenevalt tingimustest mitmesuguseid produkte. Fosfori põlemisel hapniku (või õhu) liias moodustub alati tema püsivaim ja iseloomustavaim oksüüd — fosforhappe anhüdriid ($P_2O_5$). Vajakulises õhus põlemine või aeglane oksüdatsioon harilikel temperatuuridel annab aga tulemusena peamiselt fosforishappe anhüdriidi ($P_2O_3$).

See anhüdriid on valge vahataoline kristalne mass erikaaluga 2,13, sulab +24° t°-l ja keeb 175° t°-l. $P_2O_3$ suure aururõhu tõttu (37 mm juba 70° t°-l) võib teda vähem lenduvast $P_2O_5$-st destilleerimise teel kergesti eraldada. Nagu valge fosfor, nii on ka $P_2O_3$ väga mürgine. õhu käes soojendades läheb ta üle $P_2O_5$-ks. See oksüdatsioon toimub aeglaselt juba harilikulgi temperatuuril, kusjuures reaktsiooniga kaasub valgusekiirgus, mida võib näha pimeduses. Külma veega reageerides moodustab $P_2O_3$ aeglaselt fosforishappe ($H_3PO_3$):

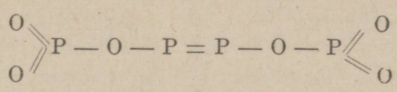
$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

9) Mõlemad fosforishappe anhüdriidi molekulkaalu määramised, nii gaasina kui lahuseis, osutavad tema kaksikvalemile ($P_4O_6$), mis juba iseenesest tõendab selle oksüüdi komplitseeritud sisemist struktuuri. Sedasama tõendavad nähtavasti ka ta reaktsioonid kuuma veega ja gaasilise HCl-ga, mis kulgevad võrrandite

$$P_4O_6 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4$$
$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3$$

kohaselt. Fosforishappe anhüdriid reageerib energiliselt samuti ka klooriga, broomiga ja

(temperatuuril üle 150°) väävliga. Kõik need tema omadused pole enam kooskõlas harilikult kasutatava struktuuriga (O = P — O — P = O), vaid järgmist tüüpi valemiga:



mis sisaldab erineva valentsiga fosforiaatomeid.

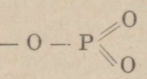
**10)** Kui fosforishappe anhüdriidi kuumutada üle 210°, toimub tema lagunemine skeemi

$$2P_4O_6 = 2P + 3P_2O_4$$

järgi. Moodustunud oksüüd koosneb läikivaist värvusetuist kristallidest, mis energiliselt reageerivad veega võrrandi

$$P_2O_4 + 3H_2O = P(OH)_3 + H_3PO_4$$

järgi. See oksüüd on järelikult fosforis- ja fosforhappe *segaanhüdriid*, mis vastab struktuurile:



Ühtlasi osutab tema molekulkaalu määramine valemile $P_8O_{16}$ ($P_4O_6 \cdot P_4O_{10}$). Huvitav, et selle oksüüdi moodustumine toimub nähtavasti ka siis, kui $P_2O_5$ kuumutatakse üle 440° (kui ta lõhmab osa hapnikku).

**11)** Fosfori aeglase oksüdeerumise reaktsioon õhuhapniku toimel on mitmest küljest väga huvitav. Kõigepealt on tema esimene staadium (fosforishappe anhüdriidi moodustumine) alati seotud osooni samaaegse moodustumisega, mida võib skemaatiliselt väljendada võrranditega:

$$2P + 2O_2 = P_2O_3 + O \quad \text{ja} \quad O + O_2 = O_3$$

Esimene neist protsessidest on eksotermiline, teine — endotermiline ja toimub esimese energia kulul. Järelikult on meil siin võrdlemisi haruldane juhtum — reaktsioonide kulgemine *seotult*.

Veel huvitavam on vaadeldava oksüdatsiooni teine staadium — $P_2O_3$ üleminek $P_2O_5$-ks. Valguse kiirgumisel kaasub sellega teise reaktsioonistaadiumi kulgedes *fosforit ümbritseva õhu ionisatsioon*, mis mõjub tugevasti tema elektrijuhtivusele. Samataoline efekt ilmneb ka mõnede teiste keemiliste protsesside puhul, näiteks metallilise Na ja K oksüdatsiooni puhul õhus.

***Katse 55.*** *Osooni moodustumine fosfori oksüdatsioonil.* Keeduklaasi põhjale asetatakse väike portselankauss tükikese valge fosforiga. Klaas kaetakse uuriklaasiga, millele on kinnitatud KJ-lahusega märjastatud punane lakmuspaber (või „joodtärklispaber"). Mõne aja pärast sinistub paber, mis on reaktsioonil tekkiva osooni tunnuseks (II, § 4, 3).

***Katse 56.*** *Valguse kiirgus fosfori oksüdatsioonil.* Veega täidetud portselankaussi asetatakse tükike valget fosforit. Mõne aja järel pärast kausi asetamist pimedasse tuppa muutub märgatavaks temast lähtuv valgusekiirgus, mis on tingitud fosfori oksüdatsioonist.

**12)** Valguse kiirgumist tunduva kuumenemiseta kulgevais keemilistes reaktsioonides nimetatakse *kemoluminestsentsiks*. Seda esineb mitte ainult fosfori

(täpsemalt — $P_2O_3$) aeglasel oksüdeerumisel, vaid ka mõnede teiste keemiliste ja biokeemiliste protsesside puhul, milledest on tingitud eriti jaaniusside, samuti mädaneva puu jne. hiilgamine. Jaaniusside kiirguv „külm valgus" on ideaaliks, mille poole püüab valgustustehnika, sest temas toimub enam-vähem täielik mõnda teist tüüpi energia üleminek kiirguvaks. Kunstliku valguse saamiseks (elektrilambid jne.) harilikult kasutatavate meetodite puhul seevastu läheb vaid väike osa rakendatavast energiast üle valgustuseks, suur osa aga hajub soojusena.

13) Fosfori oksüdatsiooni reaktsioon kulgeb vaid teatavas hapniku kontsentratsiooni intervallis. Hapniku osarõhkude puhul allpool teatavast minimaalsest, samuti kõrgemal teatavast maksimaalsest piirist oksüdatsioon tegelikult ei toimu. Reaktsioonile soodsate kontsentratsioonide intervall ise oleneb temperatuurist (ja mõnedest teistest faktoritest). Nii kasvab harilikes tingimustes fosfori oksüdatsiooni kiirus puhta hapnikuga tema rõhu suurenemisel ligilähedalt kuni 300 mm, hakkab aga siis vähenema, ja rõhkude puhul, mis küünivad 700 mm-ni ja üle selle, muutub ta lähedaseks nullile. Seega ei oksüdeeru fosfor tegelikult puhtas hapnikus harilikel tingimustel. Juba fakt rõhkude alumise ja ülemise piiri olemasolust seisab seoses kõnealuse reaktsiooni *ahelalisusega* (VIII, § 1, 15). Samataolisi juhtumeid on uuritud ka väävli ja arseeni suhtes. Kõik nad on väga piltlikud näited nähtuse üleminekust oma vastandiks ühe faktori (hapniku kontsentratsiooni) puhtkvantitatiivsel muutumisel.

***Katse 57.*** *Fosfori oksüdatsioon hapnikus ja õhus.* Puhta hapnikuga täidetud suure kolvi korgi sisekülje külge kinnitatakse pikk (kolvi keskossa ulatuv) traat, mille ots on konksu käänatud. Konksule kinnitatakse filterpaberi riba, mis kastetakse fosfori $CS_2$-lahusesse ja asetatakse siis kiiresti hapnikukolbi (sellega kolvi ava sulgedes). Paberiga ei toimu hapniku atmosfääris mingeid nähtavaid muutusi (peale kuivamise — $CS_2$ aurumise tagajärjel); kui ta aga kolvist välja võetakse, siis süttib ta õhus otsekohe.

$P_2O_3$ reageerimisel veega moodustuv fosforishape esineb vabas olekus värvuseta kristallidena, mis sulavad 74° t°-l, valguvad õhus laiali ja lahustuvad väga kergesti vees. Ta on *tugev redutseerija* ja eraldab näiteks Ag-soolade lahuseist metallilise hõbeda. Vaatamata kolme vesiniku olemasolule tema molekulis, funktsioneerib $H_3PO_3$ ainult kui *kahealuseline* hape, aga tugevuselt on ta võrdne ligikaudu $H_3PO_4$-ga ($K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$). Tema soolad (*fosforishappesoolad* ehk *fosfitid*) on tavaliselt värvusetud ja vees raskesti lahustuvad. Sagedamini esinevate metallide derivaatidest lahustuvad hästi vaid Na-, K- ja Ca-soolad.

14) Palju hõlpsamini kui $P_2O_3$ reageerimisel veega võib $H_3PO_3$ saada $PCl_3$ hüdrolüüsi teel ja sellele järgneva aurutamisega kuni kristallisatsiooni alguseni. Vesinikuga redutseerub $H_3PO_3$ tekkemomendil $PH_3$-ks, ent veevaba happe kuumutamisel laguneb see võrrandi

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

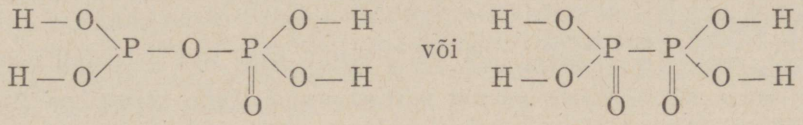
järgi. On huvitav, et vaatamata $H_3PO_3$ tugevasti avalduvaile redutseerivaile omadustele ei oksüdeeri puhas (lämmastikoksüüde mittesisaldav) $HNO_3$ teda isegi keetmisel.

Fosfitite ettevaatlikul kuumendamisel lähevad nad üle *pürofosforishappe-sooladeks* ($H_4P_2O_5$), näiteks skeemi

$$2Na_2HPO_3 = Na_4P_2O_5 + H_2O$$

järgi. Nende edasisel kuumutamisel toimub lagunemine vastavaks fosforhappesoolaks ja fosfori madalama astme oksüdatsioonide derivaatideks, isegi $PH_3$-ks. Saadud on ka niisuguseid soolasid, mis vastavad *metafosforishappele* ($HPO_2$).

Fosfori oksüdeerimisel hapnikuga moodustub $P_2O_3$ ja $P_2O_5$ kõrval alati alafosforhape — $H_4P_2O_6$ (vajadus hariliku valemi kahendamiseks on tõestatud molekulkaalu määramisega). Tema struktuur vastab emmalekummale järgmisele valemile:




õigemaks osutub nähtavasti teine. Teistest fosforhapetest eraldatakse $H_4P_2O_6$ tema dinaatriumdivesinikhüpofosfaadi ($Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$) raskesti lahustuvuse abil. Viimast on kõige hõlpsam saada punast fosforit ümber töötades $H_2O_2$ ja kange NaOH-lahuse segus.

$H_4P_2O_6$ oksüdeerub $H_3PO_4$-ks vaid tugevate oksüdeerijate ($KMnO_4$ jne.) toimel. Teisest küljest ei ole ta ka ise oksüdeerija. Kõiki $H_4P_2O_6$ nelja vesinikku võib asendada metallidega, kusjuures moodustuvad soolad (*hüpofosfaadid*) on tavaliselt värvusetud ja vees raskesti lahustuvad. Hästi lahustuvad vaid Na, K ja väheste aktiivsemate metallide derivaadid. Nii $H_4P_2O_6$-l kui ka tema sooladel avaldub tugev kalduvus liitumisreaktsioonideks.

**15)** Vaba hapet eraldatakse harilikult vahetusreaktsiooni teel tema peaaegu lahustumatu Ba-soola ja lahjendatud $H_2SO_4$ vahel. Pärast lahuse koondamist kristallub alafosforhape suurte värvuseta tahvlikestena, koostisega $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$, mis sulavad 70° t°-l. Õhu käes valguvad need kristallid kergesti laiali, oma kristallvee kaotavad nad aga vaakuumis $P_2O_5$ peal kuivatamisel. Happena omab $H_4P_2O_6$ keskmise tugevuse. Lahuses laguneb ta järjekindlalt skeemi

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

järgi, kusjuures protsess kulgeb seda kiiremini, mida nõrgem on vesinik-ioonide kontsentratsioon. $H_4P_2O_6$ anhüdriid on tundmatu. Ülalmainitud lihtsa valemiga oksüüdi $P_2O_4$ ei saa sellisena nähtavasti käsitada, sest et ei õnnestu läbi viia tema üleminekut alafosforhappeks ega ka vastupidist.

Fosforile iseloomustavam oksüüd — *fosforhappe anhüdriid* ($P_2O_5$) moodustub, nagu juba näidatud, elementaarse fosfori põletamisel õhu liias. Ta on valge, lumetaoline kristalne mass, mis 359° t-°l sublimeerub. Tema aurude molekulkaalu määramine osutab tema kahen-

datud valemile — $P_4O_{10}$. Müügile lastav produkt on sageli madalama oksüüdi lisandiga. Viimasest vabastatakse fosforhappe anhüdriid tema sublimeerimisel hapniku voolus.

Puhas $P_2O_5$ on lõhnatu. Veega reageerib ta väga energiliselt, kusjuures reaktsiooniga kaasub tunduva soojushulga eraldumine (35 kcal/g-mol $P_2O_5$ kohta). Õhu käes võtab $P_2O_5$ endasse eriti energiliselt vett ja valgub kiiresti laiali. Teda kasutatakse seepärast tugevaima toimega kuivatina. Teisest küljest võtab $P_2O_5$ paljudel juhtudel mitmesuguseilt aineilt kergesti ära samuti keemiliselt seotud vee; seda seika kasutatakse mõnede keemiliste ühendite saamisel nii laboratooriumis kui ka tööstuses.

$P_2O_5$ reaktsioon veega viib tema liitumisele vee molekulidega, kusjuures olenevalt viimaste arvust võivad moodustuda järgmised hüdraatvormid:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \quad (\textit{meta}\text{fosforhape})$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \quad (\textit{püro}\text{fosforhape})$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \quad (\textit{ortho}\text{fosforhape})$$

Nagu esitatust näha, esineb vee poolest kõige rikkamana ortо-hape, mida harilikult nimetatakse lihtsalt fosforhappeks. Tema tugeval kuumutamisel toimub vee eraldumine, kusjuures moodustuvad järk-järgult püro- ja meta-vormid reaktsioonide

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$
$$H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O$$

kohaselt. Vastupidi, vee toimides meta-vormile siirdub see püro- ja hiljem orto-vormi. Et see üleminek toimub külma käes väga aeglaselt, reageerib iga kõnealune hape lahuses kui individuaalne aine.

***Katse 58.*** $P_2O_5$ hügroskoopsus. Uuriklaasile asetatakse veidi $P_2O_5$. Juba mõne minuti pärast valgub ta laiali. Saadud vedelikku tuleb säilitada (otse klaasil), sest ta on vajalik katsel nr. 60.

16) Allpool on võrdluseks kõrvutatud veeauru rõhud (Hg samba mm-tes 25° t°-l) mõnede kasutatavamate kuivatite peal. Mida vähemad on aururõhud, seda energilisemalt toimib antud kuivati.

| $ZnCl_2$ | $CaCl_2$ | NaOH | $H_2SO_4$ | KOH | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,8 | 0,34 | 0,16 | 0,003 | 0,002 | $3{,}10^{-8}$ |

Võrdlusest nähtub, et $P_2O_5$ ületab oma kuivatamisintensiivsuselt kaugelt kõik teised ained.

17) Pürofosforhape moodustub ortofosforhappe pideval kuumutamisel kuni 200—300°-ni. Ta on pehme valge klaasitaoline, vees kergesti lahustuv mass. Vastu-

pidine üleminek ortohüdraadisse toimub külma käes väga aeglaselt. Lahuse keetmisel, eriti tugevate hapete manulusel, kiireneb see tunduvalt.

Pürofosforhape on neljaaluseline, kusjuures tema kaks esimest vesinikku erinevad oma dissotsiatsiooni kerguselt teravalt kahest teisest ($K_1 = 1 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 4 \cdot 10^{-9}$). On tuntud ainult kaks rida tema soolasid: hapud — $M_2H_2P_2O_7$ tüüpi ja neutraalsed — $M_4P_2O_7$ tüüpi (M — ühevalentne katioon). Esimesed on vees tavaliselt hästi lahustuvad, kusjuures nende lahused omavad nõrgalt hapu reaktsiooni. Teistest lahustuvad ainult Na, K ja väheste teiste aktiivsemate ühevalentsete metallide soolad. Nende lahused omavad nõrgaleelisese reaktsiooni.

18) Pürofosforhappe edasisel kuumutamisel moodustub pikapeale m e t a f o s f o r h a p e kõva klaasitaolise massina. Teda saadakse esialgselt ka $P_2O_5$ reaktsioonil veega. Lahuses liitub metafosforhape väga aeglaselt (kiiremini keetmisel ja tugevate hapete manulusel) veega ja läheb üle ortohüdraadiks. Tugeval kuumutamisel on $HPO_3$ märgatavalt lenduv. Nagu tema ise, nii on ka ta soolad lahuseis ja sulatatud olekus alati enam või vähem polümeriseerunud.

Metafosforhappesoolasid võib saada hapude, orto-vormi $MH_2PO_4$ tüüpi soolade kuumutamisel, mis lagunevad seejuures skeemi

$$MH_2PO_4 = MPO_3 + H_2O$$

kohaselt. Hästi lahustuvad neist ainult Mg, Na, K ja teiste aktiivsemate ühevalentsete metallide derivaadid. Ülejäänud on vees peaaegu lahustumatud, kuid lahustuvad kergesti $HNO_3$-s, samuti $HPO_3$ ja tema lahustuvate soolade liias.

19) Keemilises analüüsis omab praktilise tähtsuse naatriummetafosfaadi moodustumine nn. „fosforsoola" kuumutamisel:

$$Na(NH_4)HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Sula naatriummetafosfaat reageerib kergesti metallide · oksüüdidega, moodustades vastavad ortofosfaadid, näiteks:

$$NaPO_3 + CoO = NaCoPO_4$$
$$3NaPO_3 + Cr_2O_3 = 2CrPO_4 + Na_3PO_4$$

Et saadavad fosfaadid omavad sageli iseloomuliku värvuse, kasutatakse neid mõnikord vastavate metallide esinemise tõestamiseks.

*Katse 59.* M e t a l l i d e t õ e s t a m i n e f o s f o r s o o l a a b i l. Längu seatud katseklaasi asetatakse „fosforsoola" ja kuumutatakse seda siis tugevasti põleti leegiga. Pärast $H_2O$ ja $NH_3$ aurude ägeda eraldumise lõppemist heidetakse sulasse massi väike kristallike mingit Co-soola ja jatkatakse kuumutamist veel mõni aeg. Katseklaasi jahtudes saadakse temas läbipaistev sinine mass. Katset korratakse, lisades seekord mingit kroomisoola. Tulemusena saadakse läbipaistev smaragdroheline mass.

20) Ortofosforhappe tõestamiseks meta- ja pürofosforhappe manulusel kasutatakse nende hapete (ja nende soolade) reaktsiooni $AgNO_3$-ga. Viimane moodustab $PO_4'''$-iooniga k o l l a s e $Ag_3PO_4$-sademe, kuna aga ioonide $P_2O_7''''$-ga ja $PO_3'$-ga moodustub vastavate hõbedasoolade v a l g e sade. Kaks viimast hapet erinevad teineteisest erisuguse toimega valkudesse: pürofosforhape neid ei koaguleeri, metafosforhape koaguleerib.

*Katse 60.* Üleminek $HPO_3 \rightarrow H_3PO_4$. Kahte katseklaasi tilgutatakse kummassegi paar tilka katses 58 moodustunud vedelikku (metafosforhapet), mida seepeale lahjendatakse vähese hulga veega. Ühte katseklaasi lisandatakse veel paar tilka $HNO_3$ ja keedetakse teda siis minutit 5—10 (väljakeenud vett uuega asendades), et saavutada kiiret metahappe üleminekut ortohappeks. Pärast selle katseklaasi jahutamist lisandatakse nii sellesse kui ka teise katseklaasi veidi $AgNO_3$-lahust ja pärast läbisegamist lisandatakse neile ettevaatlikult mööda katseklaasi seinu lahjendatud ammoniaagilahust, et vedelikud ei seguneks ning moodustuksid kaks kihti. Katseklaasis, millega ei teostatud keetmist, moodustub kahe kihi piiril $AgPO_3$ valge rõngas, teises aga $Ag_3PO_4$ kollane rõngas.

Viievalentse fosfori happeist omab suurima praktilise tähtsuse ortohüdraat ($H_3PO_4$). Puhtal kujul on teda hõlpus saada elementaarse fosfori oksüdeerimisel $HNO_3$-ga reaktsiooni

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

järgi. Tööstuses saadakse $H_3PO_4$, lähtudes $P_2O_5$-st, mis moodustub fosfori (või tema aurude) põlemisel õhus.

$H_3PO_4$ on värvusetu, tahke, õhus laialivalguv kristalne aine erikaaluga 1,88, sulab 43° t°-l. Müügile läheb ta harilikult kontsentreeritud (70—85%) lahusena, mis omab püdela siirupi konsistentsi. Veega seguneb $H_3PO_4$ igas vahekorras. Vastandina kolmevalentse fosfori derivaatidele on ta mürgitu. Oksüdeerivad omadused pole talle sugugi iseloomustavad.

*Katse 61.* $H_3PO_4$ saamine. Portselankausis kuumutatakse näputäis punast fosforit (tõmbekapis!) 5—10 ml kange $HNO_3$-ga, millele on soovitav protsessi kiirendamiseks veidi broomi lisandada. Kui kõik fosfor on lahusesse läinud, aurutatakse lahust kuni siirupi konsistentsini. Saadud $H_3PO_4$ kristallub välja vaid pärast pikaajalist seismist.

*Katse 62.* Fosfori põlemine vee all. Valge fosfor oksüdeerub fosforhappeks palju kiiremini kui punane. Esimest võib tugevamate oksüdeerijate toimel põletada isegi vee all. Klaassilindri põhjale asetatakse kiht $KClO_3$ kristalle ja täidetakse siis silinder poolest saadik veega. Seejärel heidetakse silindrisse väike tükike valget fosforit ja valatakse talle pipeti abil veidi kontsentreeritud $H_2SO_4$. Selle reageerimisel $KClO_3$-ga eraldub vaba $HClO_3$, mis sedavõrd energiliselt toimib fosforisse, et see kohe põlema süttib ja plahvatades ära põleb, moodustades fosforhappe. Reaktsiooni võrrand?

Olles keskmise tugevusega kolmealuseline hape, on $H_3PO_4$ võimeline moodustama kolm rida soolasid; näiteks:

hapud soolad { $NaH_2PO_4$ — primaarne naatriumdivesinikortofosfaat; $Na_2HPO_4$ — sekundaarne dinaatriumvesinikortofosfaat

neutraalne sool $Na_3PO_4$ — tertsiaarne trinaatriumortofosfaat

Kõik primaarsed fosfaadid on vees hästi lahustuvad, sekundaarseist ja tertsiaarseist aga lahustuvad vähesed, eriti $Na^+$-, $K^+$- ja $NH_4^+$-soolad. Nagu $PO_4'''$-ioon ise, on ka fosfaadid tavaliselt värvusetud. Väga karakteerne

on ortofosforhappele tema vees tegelikult lahustumatu hõbedasool ($Ag_3PO_4$).

21) Primaarsete fosfaatide kuumutamisel siirduvad need vee eraldumisega vastavaiks metafosfaatideks. Samadel tingimustel annavad sekundaarsed fosfaadid pürofosfaate, tertsiaarsed aga jäävad muutumatuks. Kirjeldatu kujutab endast üldjuhtu. Erijuhul lenduva katiooni puhul toimub kuumutamisel soola lagunemine selle katiooni või ta lagunemisproduktide eraldumisega. Nii näiteks moodustub tertsiaarse Mg ja $NH_4$ segafosfaadi kuumutamisel $NH_3$ ja $H_2O$ eraldumisega magneesiumpürofosfaat — $Mg_2P_2O_7$. Seda protsessi kasutatakse fosforhappe (samuti ka Mg) kvantitatiivsel määramisel.

22) Fosfaatide kuumutamisel söega redutseeruvad nad vastavaiks fosfiidideks; näiteks:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO$$

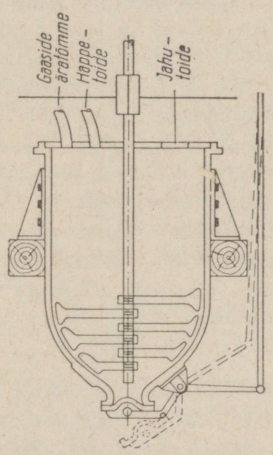
See reaktsioon on täiesti analoogiline samadel tingimustel kulgevale sulfaatide redutseerumisele sulfiidideks.

Fosforhappe derivaadid leiavad mitmekesist tegelikku kasutamist mitmesuguseis tööstusharudes (keraamikas, tekstiiltööstuses jne.) ja arstiteaduses. Iseäranis suur aga on nende tähtsus põllumajanduses. Eriti on see kehtiv kaltsiumdivesinikortofosfaadi $Ca(H_2PO_4)_2$ kohta, mis on põhiline fosforit sisaldav mineraalväetis — superfosfaat. Viimase aastatoodang ulatus kriisieelseil aastail kuni 15 miljoni tonnini, aga 1932. a. moodustas ta 6,4 miljonit tonni. Nõukogude Liidus toodeti teda 1932. a. 616 000 tonni, 1935. a. — 1 164 000 tonni (mis ületab 1913. a. toodangu ligi 70-kordselt).

23) Tehnikas saadakse superfosfaati hoolega peenestatud looduslike fosforiitide (või apatiitide kontsentraatide) töötlemisel $H_2SO_4$-ga. Joonisel 174 esinev katel täidetakse mõlemate ainetega, mis segatakse temas hoolikalt; selle järel saadud märg mass lastakse välja katla all asuvasse kambrikku, kus mõne tunni jooksul toimub ta „valmimine". Seejuures moodustub skeemi

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

kohaselt primaarse kaltsiumfosfaadi ja kaltsiumsulfaadi segu, mida peale teiskordset peenestamist kasutataksegi (hariliku superfosfaadi nime all) väetisena. $Ca(H_2PO_4)_2$ hea lahustuvuse tõttu omastavad taimed kergesti temas sisalduva fosfori.



Joon. 174. Lorenz'i katel superfosfaadi tootmiseks.

Kõnealuse väetise suureks puuduseks on temas kasutu „ballasti" — $CaSO_4$ sisaldus. Viimasest vaba $Ca(H_2PO_4)_2$ (nn. kahekordse superfosfaadi) saamiseks eraldatakse looduslikust fosforiidist kõigepealt vaba fosforhape reaktsiooni

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \downarrow$$

järgi. Kui viimane on sadestunud $CaSO_4$-sademest eraldatud, töödeldakse teda uue hulga fosforiidiga:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Selle asemel neutraliseeritakse mõnikord $H_3PO_4$ lihtsalt kaltsiumhüdroksüüdiga, kusjuures sadestub nn. pretsipitaat ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), mis samuti on heaks väetiseks. Pretsipitaadi toodang moodustas Nõukogude Liidus 1935. a. 16 000 tonni. Paljudel pinnastel (mis omavad happelise iseloomu) omandavad taimed fosforit üsna hästi ka otseselt peenestatud fosforiidist (nn. fosforiidijahust). Käsikäes superfosfaadi toodangu kasvuga tõusis fosforiidijahu toodang Nõukogude Liidus 1935. a. 500 000 tonnini.

Taimedele vajalike elementide edasiseks kontsentreerimiseks omandab väga suure tähtsuse kiiresti arenev segaväetiste tootmine. Tähtsaimaks neist on nn. ammofos [u. 30% $NH_4H_2PO_4$ ja 70% $(NH_4)_2HPO_4$ segu], mida saadakse kergesti ammoniaagi otsesel ühinemisel $H_3PO_4$-ga. Iga tema tonn asendab kolm tonni harilikku superfosfaati ja ühe tonni $(NH_4)_2SO_4$. Ammofos'i segu $KNO_3$-ga (nn. nitrofoskat) on eriti hõlpus kasutada, sest ta sisaldab üheaegselt kõiki taimedele vajalikke „väetavaid" elemente — N, P ja K.

*Katse 63.* Fosforiidi üleviimine lahustuvasse olekusse. Katseklaasi asetatakse veidi peenestatud fosforiiti ja valatakse sellele siis peale vähene kogus lahjendatud (1 : 1) $H_2SO_4$. Pärast keetmist lahjendatakse sisu veega ja filtritakse $CaSO_4$ sademest osa vedelikku ära teise katseklaasi. Filtraat neutraliseeritakse $NH_4OH$-ga (katseklaasi heidetakse tükike lakmuspaberit), hapustatakse siis nõrgalt $HNO_3$-ga ja tõestatakse lahuses olevat fosforhapet $AgNO_3$-ga. Fosforiidi puudumisel võib teda asendada pulbriga, mida saadakse hästi läbikuumutatud kontide tuha peenestamisel.

24) Nagu lämmastik, sooritab ka fosfor looduses muutuste kindla tsükli. Silmas pidades tema suurt sugulust hapnikuga, võib arvata, et maakera koore moodustumisel oli kõik fosfor seotud $P_2O_5$-na. See happeline anhüdriid moodustas seejärel, kombineerudes metallide oksüüdidega, rea mineraale, milledes enamikus sisaldus $P_2O_5$ kõrval ka teisi happelisi oksüüde. Samataolised fosforhappe- või segatud mineraalid lagunesid järgnevail geoloogilisil ajastikel vee ja $CO_2$ toimel pikapeale lahustuvate fosforhappesoolade osalise eraldumisega. Viimased pidid lihtsaimate elusorganismide tekkimisel tähtsat osa etendama. Taimkatte edasine arenemine maapinnal tõi enesega kaasa seda, et fosforhappesoolad maapinnast välja toodi ning fosforit sisaldavaiks komplitseeritud valkaineiks muudeti; koos taimtoiduga sattusid need loomade organismi, kus nad omasoodu edasi ümber töötati. Peale loomade ja taimede surma satuvad nende fosforit sisaldavad jäätmed uuesti maapinda tagasi, kus nad aegamööda lagunevad, moodustades lõpptulemusena fosforhappesoolasid. Sel viisil võib kogu fosfori-ringkäiku looduses väljendada väga lihtsa summaarse skeemiga:

$$\text{maapind} \rightleftarrows \text{valkaine}$$

Maapind saab järelikult tagasi niisama palju fosforit, kuipalju tast võeti. Et ta teisest küljest tugevasti seob fosforhappesoolasid ja vihm neid peaaegu välja ei pese, ei muutu fosforisisaldus ühel või teisel maapinna osal looduslike protsesside vabal kulgemisel aja jooksul peaaegu või muutub ainult väga tähtsusetult.

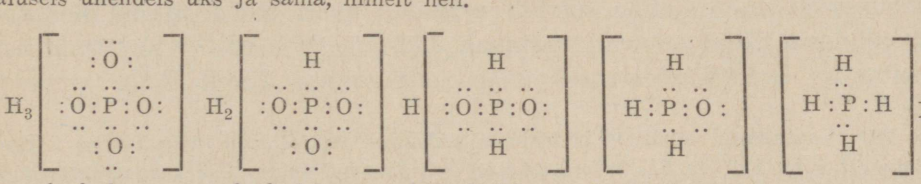
Olulise muudatuse sellesse tasakaalu toob aga inimese tahtlik tegevus. Allpool näitena esitatud kultuurtaimed imevad oma kasvuperioodi vältel maapinnast välja järgmised keskmised fosforihulgad ($P_2O_5$ kilodes ühe tonni taimede kohta):

| Talirukis | | Suvinisu | | Kartul | | Suhkrupeet | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| tera | kõrs | tera | kõrs | mugul | pealis | juur | pealis |
| 8,5 | 2,5 | 8,5 | 2 | 1,5 | 1,5 | 1 | 1 |

Maailma viljasaak viib põldudelt iga aasta ära u. 10 miljonit tonni fosforhapet. Et looduslikke allikaid, mis pinnast fosforühenditega täiendaksid, peaaegu ei eksisteeri, siis ilmutab end järjekindlalt arenev „fosforinälg" pinnases palju teravamalt kui „lämmastikunälg". Siit on otsekohe nähtav fosforväetiste tootmise suure kasvu erandlik põllumajanduslik tähtsus.

25) Fosfori hapnikhapete struktuuri kujundamiseks sobivad kõige paremini allpool-esitatud Werner-Lewis'i komplekssed valemid, mis näitavad piltlikult fosforhappe üleminekut fosfooniumsooladeks kompleksi sisemises sfääris hapniku järkjärgulisel asendamisel vesinikuga. Kõigist neist ühendeist ei ole vabas olekus saadud ainult fosfiinoksüüdi, kuid on tuntud mõned temale vastavad orgaanilised derivaadid.

Esitatud valemid toonitavad hästi fosforishappe kahealuselisust ja alafosforishappe ühealuselisust. Nagu neist nähtub, on fosfori koordinatsiooniarv kõigis kõnealuseis ühendeis üks ja sama, nimelt neli.



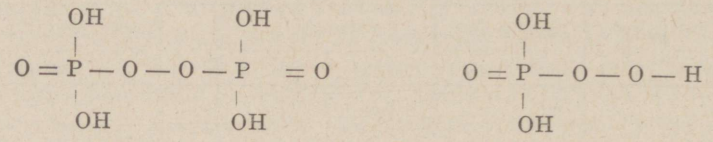
fosforhape fosforishape alafosforishape fosfiinoksüüd fosfooniumsool

26) Tuntud on samuti fosforiühendid veel kõrgema koordinatsiooniarvuga — kuuega. Kuigi fosfori $H_7PO_6$ ($P_2O_5 + 7H_2O$) tüüpi pentoksüüdhüdraat ei eksisteeri vabas olekus ega sooladena, on siiski võimalik kergesti saada tema derivaate, milledes hapnikud on asendatud teiste hapete happejääkidega, eriti $MoO_4^{=}$-ga, $Mo_2O_7^{=}$-ga, $WO_4^{=}$-ga, $W_2O_7^{=}$-ga. Sellist tüüpi komplekshappeid nimetatakse heteropolühapeteks. Neist fosfori derivaatidest omab tegeliku tähtsuse hapu ammooniummolübdaatofosfaat koostisega $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. Selle raskesti lahustuva ja intensiivselt kollase värvusega soola moodustumist kasutatakse analüütilises keemias sageli $H_3PO_4$ esinemise tõestamisel.

***Katse 64.*** $H_3PO_4$ tõestamine ammooniummolübdaadiga. Väike kogus mingit katseklaasis asetsevat fosforhappesoola lahust hapustatakse $HNO_3$-ga ja lisandatakse talle siis $HNO_3$-ga hapustatud ammooniummolübdaati $[(NH_4)_2MoO_4]$. Kui katseklaasi nõrgalt soojendada, sadestub kiiresti välja kollane kristalne ammooniummolübdaatofosfaadi sade. Reaktsioon kulgeb võrrandi kohaselt:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + \\ + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

27) On tuntud kaks fosfori peroksühapet: peroksüdifosforhape, $H_4P_2O_8$, ja peroksümonofosforhape, $H_3PO_5$, mis on oma ehituselt analoogilised vastavaile väävli peroksühappeile, nagu nähtub ka siin toodud struktuurvalemeist:



Esimene neist moodustub pürofosforhappe reageerimisel $H_2O_2$-ga või fosfaatide elektrolüütilisel oksüdatsioonil, teine — $P_2O_5$ ja $H_2O_2$ reageerimisel. Nagu need happed ise, on ka nende soolad vähepüsivad ja alles vähe uuritud. Peroksümonofosforhapet iseloomustab kergus, millega ta oksüdeerib $Mn^{\cdot\cdot}$-ühendeid $HMnO_4$-ks.

Fosfori ja väävli otsesel ühinemisel (nende segu või $CS_2$-lahuse soojendamisel) võidakse saada tema kolm sulfiidi, mis vastavad oma koostiselt valemeile $P_4S_3$, $P_4S_7$ ja $P_2S_5$. Ühe või teise moodustumine oleneb mõlema elemendi suhtelistest hulkadest. Nende saamine kuumutamisel ($CO_2$ atmosfääris) on hõlpsam sooritada punase fosforiga, kuna valge reageerib liiga ägedalt. Ümberkristallimise teel (näiteks sulatatud naftaliinist) võib kõiki kolme sulfiidi eraldada hästi moodustunud kollaste kristallidena. Need sulavad vastavalt 172°, 303° ja 284° t°-l. Praktilist kasutamist (tuletikutööstuses) leiab neist esiotsa ainult $P_4S_3$.

28) Vaatamata sellele, et kõnealuste sulfiidide keemistäpid asuvad väga kõrgel (vastavalt 408°, 523° ja 514°), keevad nad õhu juurdepääsuta ilma lagunemata, kusjuures nende aurutihedused vastavad ülaltoodud valemeile. Sama toimub kahe esimesega ka lahuseis, kuna aga $P_2S_5$-le leiti $CS_2$-s kahekordne molekulkaal. Viimane sulfiid on võimeline moodustama ka tahkes olekus kaks erisugust modifikatsiooni. Püsivam neist omab tumeda värvuse, lahustub märksa raskemini $CS_2$-s ja sulab väga laias temperatuurivahemikus (247—279°). Kõige tõenäosemalt on ta moodustajaiks $P_4S_{10}$ molekulid. Kuivas õhus on kõik kolm sulfiidi harilikel temperatuuridel täiesti püsivad, kuumutamisel aga süttivad nad ($P_4S_3$ juba 100° t°-l) ja põlevad ära. Niiskuses ei muutu $P_4S_3$ harilikel temperatuuridel, mõlemad teised sulfiidid aga lagunevad aeglaselt vee toimel, eraldades $H_2S$. $P_4S_3$-le oma koostiselt analoogiline fosforseleniid ($P_4Se_3$) moodustub nähtavasti fosfori kokkusulamisel seleeniga.

29) Hapnikhappeile analoogilistest väävelderivaatidest on fosforile tuntud tiofosfor- ($H_3PS_4$), tiofosforis- ($H_3PS_3$) ja tioalafosforhappe ($H_2PS_3$) soolad, mis on kõige hõlpsamini saadavad vastava metalli, fosfori ja väävli arvutatud hulkade kokkusulatamise teel. Sageli võib neid kindlat sulamistäppi ja enamikel juhtumeil värvust omavaid ühendeid nende sulatistest eraldada hästi moodustunud kristallidena. Huvitav, et $H_3PS_3$ (vastandina $H_3PO_3$-le) esineb nende moodustumisel kolmealuselise happena.

Kõnealused soolad on vees enamikus lahustumatud, lahustuvad (Na-, K-) soolad aga lagunevad temas aegamööda, eraldades $H_2S$ ja moodustades väävlit hapnikuga asendanud produkte, näiteks järgmise reana:

$$Na_3PS_4 \quad Na_3PS_3O \quad Na_3PS_2O_2 \quad Na_3PSO_3 \quad Na_3PO_4$$

Fosfori oksüsulfiididest on vabas olekus saadud rea vahepealseile liikmeile vastavaina $P_2S_3O_2$ (sulamistäpp 300°) ja $P_2S_2O_3$ (sulamistäpp 102°, keemistäpp 295°).

Fosfori halogeenühendid moodustuvad elementide otsesel ühinemisel, mis kulgeb tavaliselt väga energiliselt. $PHal_3$ ja $PHal_5$ tüüpi halogeniidid on tuntud kõigilt halogeenidelt (välja arvatud $PJ_5$), kuid praktilist tähtsust omavad peaaegu eranditult kloori derivaadid.

Fosfortrikloriid ($PCl_3$) moodustub kuiva kloori toimel liiaga võetud fosforisse. Seejuures süttib fosfor ja põleb ära kahvatukollase leegiga reaktsiooni

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3 + 152 \text{ kcal}$$

järgi. $PCl_3$ on värvusetu vedelik, erikaaluga 1,57, keeb 76° t°-l ja tardub alles —91° t°-l. Niiskes õhus suitseb $PCl_3$ tugevasti, veega aga reageerib energiliselt võrrandi

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl + 64 \text{ kcal}$$

kohaselt. Seega on ta fosforishappe klooranhüdriid.

Kloori liia toimel $PCl_3$-sse moodustuvad kergesti värvusetud, 100° t°-l sublimeeruvad fosforpentakloriidi ($PCl_5$) kristallid:

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5 + 31 \text{ kcal}$$

Nagu nähtub võrrandist, on see reaktsioon pöörduv, kusjuures tema tasakaal oleneb vastavalt Le Chatelier' printsiibile temperatuurist ja rõhust. Harilikes tingimustes on ta peaaegu täiesti paremale nihutatud, üle 300° tõusva temperatuuri puhul aga vasakule.

Olles fosforhappe klooranhüdriid, laguneb $PCl_5$ täielikult vee toimel, moodustades $H_3PO_4$ ja HCl. Reaktsioon teeb läbi kaks staadiumi:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl + 51 \text{ kcal}$$
$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl + 72 \text{ kcal}$$

Neist esimese järgi saadav vaheprodukt — fosforoksükloriid ($POCl_3$) — on vabas olekus värvusetu vedelik, erikaaluga 1,72, keeb 108,7° t°-l ja külmub +1° t°-l. Ta leiab, nagu mõlemad fosforkloriididki, laialdast kasutamist mitmesuguste orgaaniliste ainete sünteesides.

***Katse 65.*** $PCl_3$ saamine. Katse teostatakse tõmbekapis joonisel 146 kujutatud seadeldisega. Kolbi *A* asetatakse veidi kuiva valget fosforit, sulatatakse teda

ettevaatlikult soojendades ja juhitakse temast toru *B* kaudu läbi mitte liiga kiire kloorivool. Leegi tekkides kolvis moodustuv $PCl_3$ siirdub destilleerudes veega jahutatavasse kolbi *C*, mille põhjale ta kogunebki. Et saadud produkti puhastada samaaegselt osaliselt moodustunud $PCl_5$-st, lisandatakse temale veidi valget fosforit ja teostatakse teiskordne destillatsioon.

***Katse 66.*** $PCl_5$ moodustumine. Klooriga täidetud suurde kolbi valatakse kiiresti veidi eelmises katses saadud $PCl_3$. Kolvi seintele moodustuvad sedamaid valged $PCl_5$ kristallid.

***Katse 67.*** $PCl_5$ ja vee vastastikune toime. Katseklaasis loksutatakse veidi $PCl_5$ veega segi. Saadud lahust proovitakse esmalt sinise lakmuspaberiga ja seejärel lisandatakse tema vähesele osale $AgNO_3$ liiaga; valge AgCl sade tõestab $Cl'$-sisaldust. Kui vedelikku on sademest teise katseklaasi filtritud, valatakse talle $NH_4OH$ ettevaatlikult juurde. Kahe kihi piiril moodustuv kollane $Ag_3PO_4$ rõngas näitab $PO_4'''$-sisaldust. Järelikult tõestavad kõik kolm proovi koos $PCl_5$ hüdrolüüsil sool- ja fosforhappe moodustumist.

30) $PHal_3$ ja $PHal_5$ tüüpi fluoriidide, bromiidide ja jodiidide mõningad omadused on kõrvutatud alljärgnevas:

| Aine | $PF_3$ | $PBr_3$ | $PJ_3$ | $PF_5$ | $PBr_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Harilikes tingimustes | värvusetu gaas | värvusetu vedelik | punased kristallid | värvusetu gaas | punased kristallid |
| Sulamistäpp | $-152^0$ | $-41^0$ | $+61^0$ | $-83^0$ | $106^0$ |
| Keemistäpp | $-101^0$ | $176^0$ | | $-75^0$ | |

Soojused, milledes tekivad $PBr_3$, $PJ_3$ ja $PBr_5$ elementidest, on vastavalt 45, 11 ja 59 kcal/g-mol. $PBr_5$-st on peale eel-esitatu olemas veel helekollane modifikatsioon.

Vee toimel lagunevad kõik loetletud halogeniidid, moodustades vastavaid halogeenvesinikke ja fosforhapet. Pentahalogeensete ühendite püsivus soojendamise suhtes väheneb reas F — Cl — Br — J väga kiiresti, kusjuures $PJ_5$ on ebapüsiv juba harilikes tingimustes. Peale monohalogeensete derivaatide on tuntud ka segahalogeniidid $PHal_5$, mis moodustuvad näiteks skeemi

$$PCl_3 + Br_2 = PCl_3Br_2$$

kohaselt. Samal viisil võib saada selliseid ühendeid nagu $PF_3Cl_2$, $PF_3Br_2$ jne. Nende segahalogeniidide püsivus on harilikult väiksem kui normaalsetel ja soojendamisel lähevad nad üle normaalseiks; näiteks:

$$5PF_3Cl_2 = 3PF_5 + 2PCl_5$$

Selle ülemineku teostamiseks vajalik temperatuur on $200^0$, kuna $PF_3Br_2$ juhul teostub see juba $+15^0$ $t^0$-l. Tuntud on samuti mõned kolmevalentse fosfori segahalogeniidid, näiteks värvusetu $PF_2Cl$ (sulamistäpp $-166^0$, keemistäpp $-48^0$).

31) Kõigile fosforhalogeniididele on eriti iseloomustav väga teravalt avalduv tendents liitumisreaktsioonideks. Tema esinemise erijuhtumiks on produktide $PCl_3Br_4$, $PCl_3Br_5$, $PCl_2Br_7$ jt. kerge moodustumine valentsuselt küllastatud halogeniididele täiendavate halogeenide molekulide külgeliitmise teel. Halogeenirikka-

maks seda tüüpi ühendiks on punane $PCl_3Br_{18}$. Mõned neist aineist on väga püsivad. Nii destilleerub näiteks pruunide nõeltena kristalluv (sulamistäpp +25°) $PCl_3Br_3$ 290° t°-l *ilma lagunemata*.

Teistest sellist tüüpi derivaatidest on tuntud näiteks $PCl_3 . 5NH_3$, $PCl_5 . 8NH_3$, $PBr_5 . 9NH_3$, $PCl_5 . N_2O_4$, $2PCl_5 . SeCl_4$, $PCl_5 . MoCl_4$ jne. Mõned neist (näiteks $PCl_3 . 5NH_3$) võivad eksisteerida vaid madalatel temperatuuridel, teised seevastu on väga püsivad. Nii laguneb näiteks $PCl_5 . 8NH_3$ vaid 175° t°-l.

32) Kuna kõik ülalkäsitletud fosforhalogeniidide liitproduktid lagunevad vee toimel enam või vähem kergesti, taluvad kompleksse *fluofosforhappe*- ($HPF_6$) soolad isegi kestvat keetmist leelistega ja lagunevad vaid tugevate hapete toimel. $HPF_6$ ise moodustub kõrvuti kahe teise fluofosforhappega — $H_2[PO_3F]$-ga ja $H[PO_2F_2]$-ga, kui lisandada $P_2O_5$ 40%-lisse HF-sse või kuumutada $P_2O_5$ koos $NH_4F$-ga kuni 135°-ni. Kõik kolm esitatud hapet on tuntud vaid lahuseis ja on niivõrd tugevad, et nende (tavaliselt värvusetud) K-, Na- jne. soolad on lakmuse suhtes neutraalse reaktsiooniga. Neist on $H[PO_2F_2]$ ja $HPF_6$ derivaadid lahustuvuse suhtes väga sarnased $HClO_4$-sooladega, $H_2[PO_3F]$ derivaadid aga $H_2SO_4$-sooladega.

33) $PCl_3$ küllastumatuse erilise avaldumisena võib käsitada tema oksüdeerumist õhuhapnikuga $POCl_3$-ks. Harilikes tingimustes kulgeb see reaktsioon üliaeglaselt, aga teda võib tunduvalt kiirendada, kui hapnik asendada osooniga või teostada see reaktsioon soojendatud katalüsaatori (plaatinamusta) manulusel. Veel energilisemalt, plahvatusega, kulgeb harilikes tingimustes gaasilise $POF_3$ (sulamistäpp —68°, keemistäpp —40°) moodustumine, kui anda reaktsioonile esialgne tõuge, juhtides elektrisädeme läbi $PF_3$ ja $O_2$ segu. $POBr_3$ ja $POJ_3$ seevastu ei moodustu ei nendes ega ka mingeis muis tingimustes. Teisest küljest on helekollase $PSCl_3$ (sulamistäpp —36°, keemistäpp +125°) kõrval tuntud ka värvusetu $PSBr_3$ (sulamistäpp +37°). Harilikes tingimustes on värvusetu $PSF_3$ huvitav selles suhtes, et ta on õhu käes isesüttiv.

$POCl_3$ saamiseks on $PCl_5$ osalise hüdrolüüsi kõrval hõlpus kasutada viimase reageerimist $P_2O_5$-ga võrrandi

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$$

järgi. $POCl_3$ iseloomustab, nagu fosforhalogeniidegi, tugevailmeline kalduvus liitumisreaktsiooneks.

34) Peale eespoolvaadeldud fosforhalogeniidide on tuntud kloriid ja jodiid üldise valemiga $P_2Hal_4$. Esimene neist ühendeist ($P_2Cl_4$) moodustub elektrilaengu vaiksel purgimisel $PCl_3$ aurude ja vesiniku segus. Ta on värvusetu vedelik (sulamistäpp —28°, keemistäpp 180°), mis laguneb aeglaselt juba harilikes tingimustes. Vastav jodiid ($P_2J_4$) moodustab oranže kristalle, mis sulavad 125° t°-l (lagunedes).

35) $NH_3$ ja $PCl_5$ vastastikune toime kõrgendatud temperatuuridel viib valge amorfse produkti $PN_3H_4$ (nähtavasti $P(NH)_2NH_2$) moodustumisele, mida võib vaakuumis 400° t°-l kuumutades üle viia nn. *fosfaamiks* — $PN_2H$ ($N \equiv P = NH$). Viimane on kerge valge pulber, lahustumatu vees, leelistes ja hapetes.

Fosfaami kuumutamisel vaakuumis üle 400° tõusvail temperatuuridel toimub $NH_3$ eraldumine ja *viievalentse* fosfori värvusetu *nitriidi* — $P_3N_5$ — moodustumine. Viimase edasine hõõgkuumutamine kuni 700°-ni ja kõrgemate temperatuurideni viib tema lagunemiseni kollaseks (700° t°-l) või punakaspruuniks (t°-l üle 700°) *kolmevalentse fosfori* nitriidiks (PN) ja vabaks lämmastikuks. Üle 840°

tõusval temperatuuril algab omakorda PN lagunemine elementideks. Mõlemad fosfori nitriidid on väga püsivad vee, leeliste ja hapete suhtes.

36) Peale eespoolvaadeldute eksisteerib nähtavasti ka fosfornitriid koostisega $P_4N_6$ (Mure ja Vetrov, 1935. a.), mis moodustub vedela $NH_3$ ja $PCl_3$ reageerimise produktide kuumutamisel. Erinevalt $P_3N_5$-st (ja PN-st) süttib see värvusetu nitriid õhus iseenesest. Temperatuuril üle 750° läheb ta üle PN-ks. Kõigi kolme nitriidi hüdrolüüs (kõrgeil temperatuuridel rõhu all) kulgeb järgnevate võrrandite kohaselt:

$$P_3N_5 + 12H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4$$
$$P_4N_6 + 15H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4 + NH_4H_2PO_3$$
$$PN + 3H_2O = NH_4H_2PO_3$$

Eriti raskesti hüdrolüüsitav on PN. Nagu järgneb hüdrolüüsi võrrandist, kujutab $P_4N_6$ endast kolme- ja viievalentse fosfori segatud nitriidi.

§ 6. **Hüdrolüüs.** Fosforishappe saamiseks sageli kasutatav reaktsioon — $PCl_3$ ja vee vastastikune toime —

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$$

võib olla heaks näiteks h ü d r o l ü ü s i (VI, § 3) kohta, mis kulgeb antud juhul tegelikult täiel määral.

Üldse nimetatakse h ü d r o l ü ü s i k s k e e m i l i s e ü h e n d i j a v e e v a h e l i s t v a h e t u s r e a k t s i o o n i. Seejuures leiab aset vee dissotsiatsiooni tasakaalu nihkumine

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

ühe (või mõlema) tema iooni sidumise tõttu lahustatud aine ioonidega, kusjuures moodustub v ä h e d i s s o t s i e e r u n u d v õ i r a s k e s t i l a h u s t u v produkt. Et tegelikult tuleb kõige sagedamini tegemist teha soolade hüdrolüüsiga, vaatleme allpool juhtumeid, mis puutuvad peamiselt just nendesse.

1) Peale vee veel teisi võimalikke süsteeme silmas pidades tuleb hüdrolüüsi käsitada kui s o l v o l ü ü s i erijuhtu, s. t. ü l d s e l a h u s t a t u d k e e m i l i s e ü h e n d i j a l a h u s t i v a h e l i s t v a h e t u s r e a k t s i o o n i.

Tugevast alusest ja tugevast happest moodustatud soolade (näit. $NaNO_3$) lahustamisel ei nihku vee dissotsiatsiooni tasakaal kuigi oluliselt, sest vaadeldava soola ioonid ei või moodustada $H^{\cdot}$- ja $OH'$-ioonidega vähedissotsieerunud produkte. Seepärast jääb süsteemis

$$NaNO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + HNO_3$$

ainsaks vähedissotsieerunud ühendiks vesi ise. Selle tagajärjel on reaktsiooni tasakaal tegelikult täiel määral vasakule nihutatud, s. t. $NaNO_3$-ga märgatavat hüdrolüüsi ei toimu ja lahuses ei ole $H^{\cdot}$- ega ka $OH'$-ioonide liiga.

Eriline olukord on tugeva aluse ja nõrga happe (näiteks $CH_3COONa$) või ümberpöördult (näit. $NH_4NO_3$) soola lahustamisel. Esimesel juhul seotakse osaliselt $H^+$ ioon, teisel — $OH'$-ioon reaktsiooni

$$CH_3COO' + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH'$$
$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

kohaselt. Et nii $CH_3COOH$ kui ka $NH_4OH$ on veest palju tugevamini dissotsieerunud, siis on need tasakaalud mõlemad tugevasti vasakule nihutatud. Seepärast toimub ka nende soolade hüdrolüüs skeemide

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$
$$NH_4NO_3 + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3$$

järgi vaid tähtsusetus astmes. Siiski sisaldab esimene lahus väikse $OH'$-ioonide, teine — $H^+$-ioonide liia.

2) Antud ühevalentse katiooniga ja ühevalentse aniooniga soolade hüdrolüüsile vastavat vesinik-ioonide kontsentratsiooni võib lahuses arvutada järgmiste ligikaudsete valemitega:

tugev alus, nõrk hape

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{C}}$$

tugev hape, nõrk alus

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{C \cdot K_v}{K_a}}$$

kus $K_v$ on vee ioonkorrutis (antud temperatuuril), $C$ — soola normaalkontsentratsioon, $K_h$ — nõrga happe dissotsiatsioonikonstant ja $K_a$ — nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

Näiteks omame $CH_3COONa$ jaoks detsinormaalses lahuses $22^0$ $t^0$-l:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-18}} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$$

On ilmne, et kui mõlemad soola moodustavad ained — nii alus kui ka hape — on vähe dissotsieerunud, peab hüdrolüüsi tasakaal skeemi

$$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

järgi olema veel tugevamini paremale nihkunud. Teiste sõnadega, nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüs on suurem kui sel juhul, mil on ainult üks lähteaine vähe dissotsieerunud.

Selliste soolade lahuste reaktsioon oleneb nii happe kui ka aluste suhtelisest tugevusest. Erijuhtumeil võib ta ka nende võrdsuse puhul neutraalne olla, nagu see toimub näiteks $CH_3COONH_4$ hüdrolüüsi puhul. Seega ei tõesta soolalahuse neutraalne reaktsioon iseenesest veel soola hüdrolüüsi puudumist.

Praktikas tuleb kõige sagedamini tegemist teha nende soolade hüdrolüüsiga, mis sisaldavad oma koostises *nõrga* komponendi (aluse või happe) *mitmevalentset* iooni ja tugeva ühevalentseid ioone. Selliste ühendite — näit. $CuCl_2$ ja $Na_2CO_3$ — hüdrolüüsi tagajärjel moodustuvad tavaliselt vastavad *aluselised* või *hapud* soolad:

$$CuCl_2 + HOH \rightleftarrows Cu(OH)Cl + HCl$$

või ioonidena:

$$Cu^{\cdot\cdot} + HOH \rightleftarrows Cu(OH)^{\cdot} + H^{\cdot}$$
$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

või:

$$CO_3'' + HOH \rightleftarrows HCO_3' + OH'$$

Edasi — kuni vaba nõrga aluse või happe moodustumiseni ei toimu selliste soolade hüdrolüüs harilikult lahuses tekkinud vastavate $H^{\cdot}$- või $OH'$-ioonide tõttu. Erandi moodustavad vaid need juhud, kus mitmevalentse komponendi aluselised (või happelised) omadused avalduvad tähtsusetult nõrgalt. Siia kuuluvad eriti halogeenanhüdriidid, mis on $SO_2Cl_2$, $PCl_3$ jne. tüüpi, millede hüdrolüüs kulgeb tegelikult kuni lõpuni.

3) Allpool on (lahuse reaktsiooni ja saadud produktide iseloomu seisukohast) kõrvutatud üksikud soolade hüdrolüüsi võimalikud juhud. Võrdluse aluseks on ühest küljest vastavate hapete ja aluste tugevus, teisest küljest — soola tüüp katiooni ja aniooni valentsi järgi:

I. *Tugev alus, tugev hape.* Taoliste soolade reaktsioon lakmusele on *neutraalne*, sest nende hüdrolüüs toimub vaid sedavõrd nõrgas astmes, et ta ei põhjusta lakmuse värvuse muutust. Siia kuuluvad näiteks NaCl, $KNO_3$, $Na_2SO_4$, $BaCl_2$ jne.

II. *Tugev alus, nõrk hape.* Lahuse reaktsioon — *leelisene*. Olenevalt katiooni ja aniooni valentsist võivad esineda järgmised erijuhtumid:

a) *Katioon ja anioon on ühevalentsed.* Hüdrolüüsi produktideks osutuvad vaba hape ja vaba alus.
Näide:

$$NaCN + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCN$$

või ioonidena: $CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH'$

b) *Katioon on ühevalentne, anioon mitmevalentne.* See on kõige tüübilisem juhtum. Hüdrolüüsi tulemusena moodustuvad hapud soolad ja vaba leelis.
Näide:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$

või

$$PO_4''' + H_2O \rightleftarrows HPO_4'' + OH'$$

Suurema veehulga puhul kulgeb hüdrolüüs osaliselt edasi:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaH_2PO_4 + NaOH$$

või

$$HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'$$

Vaba nõrga happe moodustumiseni ta siiski ei jõua — lahusesse vaba ($OH'$-ioonide) leelise tekke tagajärjel.

c) Katioon on mitmevalentne, anioon ühevalentne. See juhtum on võrdlemisi haruldane. Hüdrolüüsi tulemusena moodustuvad aluseline sool ja vaba hape. Kuid lahuse reaktsioon on siiski leelisene, sest temas on enam $OH'$-ioone aluselisest soolast (mille on moodustanud tugev alus) kui $H^{\cdot}$-ioone nõrgast happest.

Näide:

$$Ba(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)CN + HCN$$

või

$$CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH'$$

d) Nii katioon kui anioon on mitmevalentsed. Seda juhtumit tegelikult ei esine, sest siia kuuluvad ühendid on vees lahustumatud.

III. Nõrk alus, tugev hape. Lahuse reaktsioon — hapu.

a) Nii katioon kui anioon on ühevalentsed. Hüdrolüüsi tulemusena moodustuvad vaba alus ja vaba hape.

Näide:

$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3$$

või

$$NH_4^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^{\cdot}$$

b) Katioon on mitmevalentne, anioon ühevalentne. See on kõige tüübilisem juhtum. Hüdrolüüsi tulemusena moodustuvad aluselised soolad ja vaba hape.

Näide:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)Cl_2 + HCl$$

või

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

Suurema veehulga puhul kulgeb hüdrolüüs osaliselt edasi:

$$Al(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2Cl + HCl$$

või

$$Al(OH)^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Vaba nõrga aluse moodustumiseni ta siiski ei jõua — lahuses tugeva ($H^{\cdot}$-ioonide) happe tekke tagajärjel.

c) Katioon on ühevalentne, anioon mitmevalentne. Väga haruldane juhtum. Hüdrolüüsi tulemusena moodustuvad hapu sool ja vaba alus. Seejuures sisaldab lahus enam $H^{\cdot}$-ioone hapust soolast (mille on moodustanud tugev hape) kui $OH'$-ioone nõrgast alusest.

Näide:

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4HSO_4 + NH_4OH$$

või

$$NH_4^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^{\cdot}$$

d) Nii katioon kui anioon on mitmevalentsed. Hüdrolüüsi tulemusena moodustuvad aluseline sool ja vaba hape.
Näide:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4$$

või

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

IV. Nõrk alus, nõrk hape. Lahuse reaktsioon oleneb sel juhul aluse ja happe suhtelisest tugevusest. Hüdrolüüsil moodustuvate produktide iseloom oleneb peale katiooni ja aniooni valentsi samuti happe ja aluse tugevusest. Nii näiteks hüdrolüüsub nõrga äädikhappe alumiiniumsool aluseliste soolade moodustumisega skeemide

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$

ja

$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$$

kohaselt. Veel nõrgema vääveldesinikhappe alumiiniumsool hüdrolüüsub otseselt vabaks aluseks ja happeks:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

***Katse 68.*** Lahuse reaktsioon hüdrolüüsil. Katseklaasides lahustatakse veidi $KNO_3$, $K_2CO_3$, $Pb(NO_3)_2$ ja $(NH_4)_2CO_3$. Seejärel proovitakse iga lahuse reaktsiooni lakmuspaberiga. Kasulik on selle abil proovida samuti mitmesuguste teiste laboratooriumis olevate soolade lahuseid. Hüdrolüüsi reaktsioonide võrrandid (kui hüdrolüüs toimub märgatavas astmes)?

4) Et happe või aluse dissotsieerumatute molekulide moodustumine on võimalik ükskõik millise soola lahuses, siis tuleb oodata, et hüdrolüüs (kuigi tähtsusetus astmes) peab toimuma isegi NaCl, $NaNO_3$ jne. puhul. Seejuures on $H^{\cdot}$ ja $OH'$ kontsentratsiooni täielik võrdsus võimalik vaid vastava happe ja aluse tugevuse täieliku võrdsuse puhul. Kuid silmas pidades lakmuse võrdlemisi väikest tundlikkust $H^{\cdot}$- ja $OH'$-ioonide väikeste liigade suhtes, ei ole paljude soolade hüdrolüüsi tema abil üldse võimalik kindlaks määrata.

Eespool-öeldust järgneb, et antud soola hüdrolüüsiaste (s. t. harilikult protsentides väljendatav hüdrolüüsitud molekulide arvu suhe lahustunute üldarvuga) oleneb esijoones tema koostisse kuuluvate ioonide keemilisest loomusest. Enamikul juhtudel, kui neile vastav alus ja hape pole liiga nõrgad, on soolade hüdrolüüsiaste väiksem. Nii moodustab ta $CH_3COONa$ ja $NH_4Cl$ detsinormaalses lahuses 25° t°-l vaid umbes 0,01%, s. t. igast kümnest tuhandest molekulist on hüdrolüüsunud ainult üks molekul. Kui alus ja hape on samaaegselt nõrgad, tõuseb hüdrolüüsiaste tunduvalt; $CH_3COONH_4$ jaoks moodustab ta samades tingimustes juba u. 0,4%. Samuti tõuseb see aste tunduvalt väga nõrkade hapete või

aluste puhul, saavutades näiteks detsinormaalses NaCN-lahuses u. 1,3%. Väga nõrkade hapete ja aluste samaaegsel eksisteerimisel kulgeb hüdrolüüs tegelikult sageli täielikult.

Hüdrolüüsi pöörduvuse tõttu oleneb selle protsessi tasakaal kõigist neist faktoreist, mis üldse mõjuvad ioonide vahetusreaktsioonide tasakaalule. Eriti nihkub tasakaal tugevasti (tegelikult mõnikord täielikult) soola lagunemise suunas, kui selle produktid on (sagedamini aluseliste sooladena) raskesti lahustuvad. Teisest küljest võib süsteemile ühte reaktsioonil moodustunud ainet (harilikult hapet või leelist) lisades nihutada tasakaalu massitoimeseadusele vastavalt vastupidises suunas. Seevastu viib vee liia lisandamine, s. t. lahuse lahjendamine, jällegi massitoimeseaduse alusel, selleni, et hüdrolüüs kulgeb täielikumalt. Näiteks moodustab 25° t°-l reaktsiooni

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

hüdrolüüsiaste ($h$) olenevalt lahjendusest:

| $C$(g-mol/l) | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,01 | 0,005 | 0,001 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $h$(%-des) | 1,7 | 2,9 | 4,5 | 11,3 | 16 | 34 |

Nagu juba eespool (VI, § 2) märgitud, suureneb vee dissotsiatsiooniaste temperatuuri tõustes väga tugevasti, kuna ta suurema enamiku teiste elektrolüütide puhul muutub vaid tähtsusetult. Järelikult kasvab lahuse soojendamisel temas vee-ioonide ($H^+$ ja $OH'$) kontsentratsioon tugevasti, mis suurendab vähedissotsieerunud nõrga happe või aluse molekulide moodustumist. Seepärast suureneb lahuse soojendamisel hüdrolüüsiaste tugevasti. Näiteks $C = 0{,}01$ puhul on reaktsiooni

$$CrCl_3 + HOH \rightleftarrows Cr(OH)Cl_2 + HCl$$

hüdrolüüsiaste olenevalt temperatuurist ($t$):

| $t$ ..... | 0 | 25 | 50 | 75 | 100° |
|---|---|---|---|---|---|
| $h$ (%-des) | 4,6 | 9,4 | 17 | 28 | 40 |

Kõigest öeldust järelduvad üldised reeglid, mis käsitlevad hüdrolüütilise tasakaalu nihkumist. Kui soovitakse seda tasakaalu suunata soola võimalikult täieliku lagunemise poole, siis tuleb töötada tugevasti lahjendatud lahustega ja kõrgel temperatuuril. Kui aga soovitakse, et hüdrolüüs oleks võimalikult väiksem, siis tuleb töötada kangete lahustega ja külmalt. Viimasel juhul on samuti kasulik lahusele ühe hüdrolüüsil moodustuva produkti (vastavalt happe või

leelise) lisandamine. Neid näpunäiteid tuleb sageli arvestada keemilises praktikas.

***Katse 69.*** Hüdrolüüsi pöörduvus. Hüdrolüüsi tasakaalu nihkumist on kerge jälgida $SbCl_3$ puhul, sest Sb aluselised soolad on vees tegelikult lahustumatud. Nende moodustumise vältimiseks hapustatakse $SbCl_3$-lahus tugevasti soolhappega juba tema valmistamisel.

Klaasi valatakse veidi $SbCl_3$-lahust ja lahjendatakse teda siis järk-järgult veega. Teatava kontsentratsiooni saavutamisel häguneb vedelik ja hakkab moodustuma aluseliste soolade valge sade. Kui nüüd talle lisandada kontsentreeritud HCl, siis nihkub tasakaal vasakule ja lahus muutub uuesti läbipaistvaks. Järgmisel vee lisandamisel nihkub tasakaal uuesti paremale ja vedelik häguneb uuesti jne. Hüdrolüüsi reaktsiooni võrrand?

***Katse 70.*** Hüdrolüüsi tasakaalu nihkumine soojendamisel. Suurde katseklaasi valatakse võrdsed ruumalad $AlCl_3$- ja $CH_3COONa$-lahust (ühesuguste normaalkontsentratsioonidega). Vahetusreaktsiooni tulemusena moodustub alumiiniumatsetaat $[Al(CH_3COO)_3]$, mis on hüdrolüüsunud harilikul temperatuuril summaarse skeemi

$$Al(CH_3COO)_3 + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

kohaselt vaid tähtsusetus astmes, mille tagajärjel lahus jääb läbipaistvaks. Katseklaasi sisu soojendamine keemiseni põhjustab tasakaalu tugeva nihkumise paremale, kusjuures moodustub aluselise soola mahukas sade. Lahuse jahutamisel aga nihkub tasakaal uuesti vasakule ja sade lahustub järk-järgult.

***Katse 71.*** Temperatuuri mõju hüdrolüüsile. 100 ml veele lisandatakse 15 g Na-atsetaati ja paar tilka fenoolftaleiinilahust. Harilikel temperatuuridel jääb lahus värvusetuks, soojendamisel aga värvub ta fenoolftaleiinile leeliseses keskkonnas iseloomulikuks roosakaspunaseks, milline värvus pärast jahutamist uuesti kaob. Analoogiliselt kulgeb katse ka sel juhul, kui $CH_3COONa$ asendada $Na_2SO_3$ kontsentreeritud lahusega.

5) Ühevalentse katiooniga ja ühevalentse aniooniga soolade hüdrolüüsiastet ($h$ %-des) võidakse tema võrdlemisi väikeste suuruste puhul ligikaudselt arvutada järgmiste valemite järgi:

| tugev alus, nõrk hape | tugev hape, nõrk alus | nõrk hape, nõrk alus |
|---|---|---|
| $h \approx 100\sqrt{\frac{K_v}{C \cdot K_h}}$ | $h \approx 100\sqrt{\frac{K_v}{C \cdot K_a}}$ | $h \approx 100\sqrt{\frac{K_v}{K_h \cdot K_a}}$ |

kus $K_v$ on vee ioonkorrutis (antud temperatuuril), $C$ — soola normaalkontsentratsioon, $K_h$ — nõrga happe dissotsiatsioonikonstant ja $K_a$ — nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

Näiteks NaCN detsinormaalse 25°-se lahuse jaoks on:

$$h \approx 100\sqrt{\frac{10^{-14}}{0{,}1 \cdot 7 \cdot 10^{-10}}} = 100\sqrt{\frac{10 \cdot 10^{-15}}{7 \cdot 10^{-11}}} = 100\sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-4}} = 100 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2} = 1{,}2\ \%.$$

6) Reageeriva aine ja teda koostavate ioonide mõnede omaduste suhtes võib saada mõnikord tähtsaid näpunäiteid, kui uurida veega toimuva reaktsiooni iseloomu. Nii on näiteks vaba tiovääveihape ebapüsiv ja seetõttu on tema tugevust raske määrata harilike meetoditega. Teades aga, et $Na_2S_2O_3$-lahuse reaktsioon on lakmuse suhtes neutraalne, leiame kohe, et $H_2S_2O_3$ on tugev hape. Tõeliselt kõneleb ka t e i s t e dissotsiatsioonikonstantide $H_2S_2O_3 (K_2 = 1 \cdot 10^{-2})$ ja $H_2SO_4 (K_2 = 2 \cdot 10^{-2})$ määramine selle poolt, et $H_2S_2O_3$ on oma tugevuselt peaaegu võrdne $H_2SO_4$-ga.

7) Paljudel juhtudel võimaldab hüdrolüüsiproduktide uurimine kindlaid järeldusi teha molekulide üksikute aatomite polarisatsiooni iseloomust. Nii kulgeb näiteks $NF_3$ ja $NCl_3$ reaktsioon veega skeemi

$$2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF$$
$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl$$

järgi. Siit järgneb, et $NF_3$ molekulis on lämmastik polariseeritud positiivselt, halogeen negatiivselt, $NCl_3$ molekulis aga ümberpöördult. Samataolisel viisil annab $N_2S_5$ hüdrolüüsil $NH_3$ ja väävli hapnikhappeid, $P_2S_5$ seevastu $H_2S$ ja fosfori hapnikhappeid. Järelikult on väävel lämmastiku suhtes polariseeritud positiivselt, fosfori suhtes aga negatiivselt. Samuti silmas pidades seda, et tema halogeenderivaadid annavad hüdrolüüsil alati vastavat halogeenvesinikhapet ja väävli hapnikühendeid, võib kõik siin käsitletud elemendid järgnevalt ritta asetada:

F N Cl Br S P

Selle rea elementide ühinemisel üksteisega polariseerub negatiivselt see, mis asetseb reas vasemal pool. Hapnik peaks asetsema tõenäoselt fluori ja lämmastiku vahel.

8) Peale puhtkeemiliste rakenduste omab hüdrolüüs suure tähtsuse paljude teiste protsesside puhul, mis kulgevad elusorganismides. Nii seisab mõnede verekoostisse kuuluvate soolade ($Na_2HPO_4$ ja $NaHCO_3$) bioloogiline osa peamiselt vesinik-ioonide kontsentratsiooni konstantsuse (s. t. kindla reaktsioonikeskkonna) säilitamises. See teostub hüdrolüüsi tasakaalu nihkumise arvel järgnevate skeemide järgi:

$$HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH'$$
$$HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'$$

Kui veres mingil teel tekib $H^+$-ioonide liig, seovad viimased end kohe hüdroksüül-ioonidega ja esitatud tasakaalud nihkuvad paremale. $OH'$-ioonide liia puhul aga nihkuvad nad vasakule. Selle tagajärjel säilib vesinik-ioonide kontsentratsioon peaaegu täpselt ühel tasemel ja terve inimese vere pH kõigub ainult tähtsusetult tema keskmise määra — 7,4 ümber, mis on oluliselt tähtis organismi normaalseks tegutsemiseks.

9) Vesinik-ioonide kontsentratsiooni bioloogiline tähtsus ei piirdu ainult loomorganismide elutegevusega, vaid laialdub ka taimorganismidele: iga maapealse taime tüüp esineb oma edukaima arengu huvides nõudega, et pinnas sisaldaks kindlat vesinik-ioonide kontsentratsiooni. Nii näiteks kasvab kartul kõige paremini kergelt hapudes pinnastes (pH = 5), lutsern kergelt leelisestes (pH = 8), nisu aga neutraalseis (pH = 7). Enam kitsendatud on selles suhtes meretaimed, sest et vesinik-ioonide kontsentratsioon säilib ookeani vees (karbonaatide hüdrolüüsi arvel) ligikaudselt kindlal tasemel — pH = 8,2.

§ 7. **Arseeni alarühm.** Arseeni alarühma elemente sisaldab maakera koor võrdlemisi vähe ja see sisalduvus väheneb järk-järgult reas

As($1 \cdot 10^{-4}$%) — Sb($8 \cdot 10^{-6}$%) — Bi($8 \cdot 10^{-7}$%). Looduses esineb neid peamiselt *sulfiidsete mineraalidena* — *realgaar* ($As_4S_4$), *auripigment* ($As_2S_3$), *antimonläik* ($Sb_2S_3$) ja *vismutläik* ($Bi_2S_3$). Peale selle sisalduvad kõik need kolm elementi tihti ka veel teiste metallide maakides, milledest võib neid saada kõrvalproduktidena. NSVL piirides asuvad tähtsaimad As ja Bi leiukohad Ida-Siberis, Sb pahtlad — Kesk-Aasias.

1) Arseen, samuti Sb ja Bi ühendid olid tuntud juba vanasti. Esimesena sai kaht viimast elementi vabal kujul Basilius Valentinus (XV sajandil).

Et As, Sb ja Bi saada sulfiidsetest maakidest, hõõgkuumendatakse viimaseid õhus, kusjuures väävelühendid siirduvad oksüüdideks (näit. $As_2O_3$), mida siis redutseeritakse söega.

Vabas olekus omavad As alarühma elemendid metalse välimuse, samuti juhivad nad üsna hästi soojust ja elektrit. Kõik nad on äärmiselt haprad ja lasevad end kergesti pulbriks peenestada. Nende tähtsaimad füüsikalised konstandid (kõrvutatult vastavate andmetega lämmastiku ja fosfori jaoks) on esitatud järgnevas tabelis:

| Element | Aatomiraadius Å | Värvus | Sulamistäpp | Keemistäpp | Erikaal tahkes olekus |
|---|---|---|---|---|---|
| N | 0,55 | värvusetu | — 210° | — 196° | 1,03 |
| P | 0,87 | valge | 44° | 280° | 1,83 |
| As | 1,25 | terashall | 817° (36 at rõhu puhul) | 616° | 5,7 |
| Sb | 1,45 | hõbehall | 631° | 1635° | 6,7 |
| Bi | 1,55 | punakasvalge | 271° | 1560° | 9,8 |

As ja tema analoogid on lahustumatud vees kui ka ükskõik millises orgaanilises lahustis. Kuumutades As-i harilikul rõhul (õhu juurdepääsuta), sublimeerub ta 616° t°-l. Aurutihedus alla 800° vastab valemile $As_4$, üle 1700° — valemile $As_2$.

Elementaarset arseeni kasutatakse otseselt peamiselt lisandina (mõne kümnendiku protsendina) seatina ehk plii hulgas haavlite valmistamisel. See lisand tõstab metalli tugevust ja annab tema tilkadele omaduse tarduda õhus rangelt kerataolistena.

As ühendeid kasutatakse arstiteaduses (juba Paracelsuse ajast alates), nahkade ja karusnahkade töötlemisel, klaasi-, portselanitööstuses jne. Nende tähtsaimaks kasutusvaldkonnaks on siiski *põllumajandus*,

kus kasutatakse mitmesuguseid As derivaate põhilise tõrjevahendina kõige mitmekesisemate kultuurtaimede kahjurite vastu. As suur rahvamajanduslik tähtsus nähtub sellest, et kahjurite tekitatavad iga-aastased põllumajanduse kahjud moodustavad NSVL-s ligikaudu 2 miljardit rubla. Haruldaselt tähtis on see element samuti ka sõjatööstuses. As aastatoodang maailmas moodustas 1929. a. 35 000 tonni, millest umbes kolmandik langes USA arvele.

Sb on mõnede eriti tähtsate sulandite põhilisemaid osiseid (trükitähed, laagrimetallid jne.). Samuti kasutatakse teda šrapnellide valmistamisel. Juba 1% Sb lisand pliile tõstab suuresti selle tugevust. Seda pliid tarvitatakse torude valmistamisel jne. Sb ühendid leiavad kasutamist kummi-, klaasi-, värvi-, tuletikutööstuses jne. Sb maailmatoodang moodustas 1929. a. 32 000 t, millest umbes kaks kolmandikku langes Hiina arvele.

Vismut leiab, samuti kui Sb, peamist kasutamist mitmesuguste sulandite valmistamisel, mida ta teeb harilikult kergesti sulavaks. Need sulandid leiavad tarvitamist tulekaitseseadmeis, signaalaparaatides jne. Bi ühendeid kasutatakse peamiselt arstiteaduses, kosmeetikas ja klaasitööstuses. Bi iga-aastane maailmatoodang on umbes 400 t. Tema peamisiks tootjaiks on Peruu, Boliivia ja USA.

2) Kergesti sulavaist sulandeist on tuntuimad järgmised:

Rose suland (sulamistäpp 94°) esineb koostisena: 50 osa Bi, 25 Sn ja 25 Pb kaaluliselt.

Wood'i suland (71°) 40 Bi, 10 Sn, 20 Pb, 10 Cd.

Lippowitz'i suland (70°) 15 Bi, 4 Sn, 8 Pb, 3 Cd.

D'Arset' suland (45°) 50 Bi, 25 Sn, 25 Pb, 250 Hg.

Goutry suland ei sisalda Hg, sulab aga veel madalamal temperatuuril kui eelmine. Tema osised on: 50 Bi, 21,1 Sn, 20,5 Pb, 14,3 Cd.

Suland, mis koosneb 1 osast Bi-st 4 osa Hg-ga, liibub kergesti klaasile ja teda kasutatakse mõnikord klaasipindade „hõbetamiseks". Klaasi ja metalli kokkujootmiseks on hõlpus kasutada järgmise koostisega sulandit: 50% Pb, 37,5% Bi ja 12,5% Sn. Suland, mille koostisse kuulub 4 osa Pb ühes 2 osa Bi ja 1 osa Hg-ga, sulab hõõrumise tagajärjel kergesti.

*Katse 72.* Wood'i sulandi saamine. Üksikud metallid kaalutakse ülaltoodud suhtelistes hulkades, asetatakse Sn raudtiiglisse ja aetakse ta (tõmbekapis) sulama; enne seda aga lisandatakse tiiglisse niipalju parafiini, et sula metalli peal moodustuks u. 1 cm paksune kiht. Parafiini lisandatakse selleks, et sulatamisel vältida metallide oksüdatsiooni. Viimase vältimine on hädavajalik, sest muidu muutuksid nende kaalulised vahekorrad. Sula Sn-i raudtraadiga segades lisandatakse talle järgemööda plii, kadmium ja lõppeks Bi. Segamist jatkatakse seni, kuni on moodustunud täiesti ühtlane suland. Pärast jahtumist valatakse parafiin tiiglist välja ja seejärel (tema jäänuste eemaldamiseks) hõõrutakse väljavõetud sulanditükki riidelapiga.

Pärast seda võidakse sulandit juba õhus üles sulatada ja temast valada näiteks pulga, vormiks kasutades paberist keeratud toru. Kui selline pulk pista keevasse vette, sulab ta ja metall hakkab tilkadena veenõu põhjale langema. Wood'i sulandi sulamistäpp on 71°, tema kergemini sulava komponendi Sn sulamistäpp 232°.

3) Kõik As ja Sb ühendid on äärmiselt mürgised. As preparaatidega saadud tugevate mürgistuste puhul on kohaseks vastumürgiks põletatud magneesia (MgO), Sb preparaatide puhul — $Na_2CO_3$-lahus ja piim. Väga mürgised on samuti kõik Bi lahustuvad derivaadid, kusjuures nad on organismisse toimivuselt lähedased Hg preparaatidele.

Harilikes tingimustes ei muutu As, Sb ja Bi õhu käes, aga kuumutamisel põlevad nad, moodustades oksüüde, üldise valemiga $E_2O_3$. Täpselt niisama kergesti ühinevad nad halogeenidega ja väävliga. Kõnealustele elementidele on metallidega kindlate ühendite moodustamine vähem iseloomustav kui fosforile ja lämmastikule; siiski on tuntud mõned nitriididele ja fosfiididele analoogilised arseniidid, antimoniidid ja vismutiidid, näiteks $Mg_3As_2$, $Mg_3Sb_2$ ja $Mg_3Bi_2$. Seevastu annavad As, eriti aga Sb ja Bi paljude metallidega sulandeid, milledes nende sisaldus võib tunduvalt kõikuvaks osutuda. Pingereas asetsevad As, Sb ja Bi vesiniku ja Cu vahel. Hapetest nad vesinikku välja ei tõrju ega lahustu lahjendatud HCl-s ega $H_2SO_4$-s.

Lahjade hapete toimel arseniididesse, antimoniididesse ja vismutiididesse võidakse saada $NH_3$-le ja fosfiinile analoogilisi arseen- („arsiin"), antimon- („stibiin") ja vismutvesinikke, üldise valemiga $ElH_3$. Reaktsioon kulgeb võrrandi

$$Zn_3Sb_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2SbH_3$$

kohaselt.

Et need ühendid on siiski väga ebapüsivad, toimub nende suurem või väiksem elementideks lagunemine juba tekkemomendil ja seepärast eralduvad nad segus tegelikult alati suurte hulkade vaba vesinikuga. Eriti käib see $BiH_3$ kohta, mis on oma haruldase ebapüsivuse tõttu seni peaaegu uurimata. Harilikes tingimustes lagunevad $AsH_3$ ja $SbH_3$ vaid aeglaselt, soojendamisel aga kuni 200—300°-ni kulgeb nende lagunemine tegelikult momentaanselt, $SbH_3$ puhul (vesiniku liia puudumisel) — isegi plahvatades. Arseniidide ja antimoniidide hapetega lagundamise kõrval võidakse $AsH_3$ ja $SbH_3$ saada samuti vesiniku toimel viimase tekkemomendil As ja Sb lahustuvaisse ühendeisse, näiteks reaktsiooni

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 6ZnCl_2 + 2AsH_3 + 3H_2O$$

kohaselt.

Harilikes tingimustes on arsiin ja stibiin värvusetud, äärmiselt mürgised gaasid küüslaugu- ($AsH_3$) või väävelvesiniku- ($SbH_3$) taolise lõhnaga.

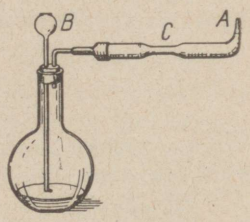
Nende sulamis- ja keemistäpid on kõrvutatud järgnevalt koos $NH_3$ ja $PH_3$ vastavate andmetega.

| | $NH_3$ | $PH_3$ | $AsH_3$ | $SbH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Sulamistäpp | —78° | —133° | —114° | —91° |
| Keemistäpp | —33° | —87° | —55° | —18° |

$AsH_3$ ja $SbH_3$ lahustuvus vees on võrdlemisi väike (ligikaudu 1 : 5 ruumalaliselt), orgaanilistes lahustites aga palju suurem. Nii näiteks lahustab üks ruumala-ühik $CS_2$ kuni 250 ruumala-ühikut $SbH_3$. Ammoniaagile nii iseloomustavaid liitumisreaktsioone ei ilmne arsiinil ja stibiinil üldse. Nad on mõlemad, samuti kui $PH_3$, väga tugevad redutseerijad. Õhu käes süüdatult põlevad $AsH_3$ ja $SbH_3$ vee ja vastava $El_2O_3$ oksüüdi moodustamisega.

4) $AsH_3$ on tugevamaid anorgaanilisi mürke. Temaga mürgistumine võib toimuda eriti kõigil neil puhkudel, mil vesinikku saadakse suurtes hulkades tsingi või raua ja hapete vahelise reaktsiooni toimel juhul, kui lähteained sisaldavad As lisandina (mida esineb üsna sageli) ja kui töötatakse ilma küllaldaste ettevaatusabinõudeta. Hädaoht suureneb veel seetõttu, et esimesed mürgistustunnused (külmavärinad, oksendus, peavalud jne.) ilmuvad harilikult vaid mõne tunni järel pärast $AsH_3$ sissehingamist. Põhiliseks esmaabivahendiks on värske õhk. $AsH_3$ taoliselt, kuid nõrgemalt toimib organismisse ka $SbH_3$.

*Katse 73.* $AsH_3$ moodustumine ja lagunemine. Kolbi (joon. 175) asetatakse mõned tükikesed tsinki (soovitav — keemiliselt puhast) ja valatakse nende peale lehtri *B* kaudu lahjendatud HCl. Kui vesinik on õhu seadeldisest välja tõrjunud (proov katseklaasiga), süüdatakse eralduv gaas ava *A* juures põlema. Tekib väike värvusetu leek. Kui seepeale lehtri kaudu lisandatakse paar tilka mingit lahustuvat As ühendit, siis muutub As leek moodustunud $AsH_3$ põlemise tagajärjel valkjaks (reaktsiooni $2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$ kohaselt). Kui nüüd (*C* kohalt) põletiga kuumutada raskesti sulavat ärajuhtetoru, siis muutub leek uuesti värvusetuks, toru seintele aga (veidi kaugemal *C*-st) tekib $AsH_3$ lagunemise tagajärjel must As kirme. Pärast katse lõpetamist tuleb *A* juures leek enne seadeldise koostvõtmist kustutada, samuti kõik põletid eemaldada. Arseenikirmet saab raskesti sulavast torust kange $HNO_3$-ga kergesti ära pesta. Nii katset ennast kui ka seadeldise koostvõtmist ning pesemist peab teostama tugeva tõmbega tõmbekapis.



Joon. 175. Arseeni tõestamine Marsh'i järgi.

Esitatud katse printsiibil põhineb As tõestamine Marsh'i järgi, mida kasutatakse sageli kohtumeditsiinilisis ja sanitaarseis analüüsides. Täiesti analoogiliselt võib tervet katset teostada ka Sb ühenditega.

5) $SnCl_2$ eetrilahuse toimel $AsCl_3$ soolhappelisse lahusesse moodustub vees, leelistes ja hapetes lahustumatu pruun, As madalama hüdriidi — $As_2H_2$ — pulber. See aine oksüdeerub väga kergesti ja omab nähtavasti tendentsi iseendast elementideks laguneda (Montigni, 1935. a.).

Käsitletavate elementide oksüüdid on kristalsed ained, millede tähtsaimad omadused on kõrvutatud järgmises tabelis:

| Aine | $As_2O_3$ | $Sb_2O_3$ | $Bi_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| Tekkesoojus (kcal) | 156 | 163 | 137 |
| Värvus . . . . . | valge | valge | kollane |
| Erikaal . . . . . | 3,9 | 5,3 | 8,8 |
| Sulamistäpp . . . | 310° | 656° | 817° |

Kuumutamisel muutub $Sb_2O_3$ värvus kollaseks, $Bi_2O_3$ oma aga punakaspruuniks. Esimesed kaks oksüüdi (eriti arseenishappe anhüdriid — $As_2O_3$) on kõrgeil temperatuuridel kergesti lenduvad. $As_2O_3$ on vees üsna hästi lahustuv (100 g vees 1,2 g 0° t°-l ja 6 g 100° t°-l), kuna aga mõlemad teised oksüüdid on temas tegelikult lahustumatud. Juba 0,1 g $As_2O_3$ on sissevõetult surmavaks doosiks.

6) Peale hariliku oktaedrilise modifikatsiooni on $As_2O_3$ kohta tuntud kaks teist: üle 200° tõusval t°-l püsiv monokliinne ja üle 310° küündival t°-l püsiv klaasjas (erikaaluga 3,7). Viimasekujulisena lähebki $As_2O_3$ sageli müügile. Sb ja As aurutihedused vastavad 800° t°-l $As_4O_6$-le ja $Sb_4O_6$-le, üle 1800° ulatuval t°-l — harilikele valemeile.

7) Õhu käes $Sb_2O_3$ (samuti $Sb_2O_5$) kuumutades võidakse saada valge, vees peaaegu lahustumatu pulber koostisega $Sb_2O_4$. See Sb-le küllalt karakteerne oksüüd lõhmab veel tugevamal hõõgkuumutamisel jällegi hapnikku ja läheb üle $Sb_2O_3$-ks. Teda leelistega sulatades võidakse saada $M_2Sb_2O_5$ tüüpi soolad. Nagu oksüüd $Sb_2O_4$ ise, nii sisaldavad ka temast tulenevad soolad oma koostises samaaegselt arvatavasti kolme- ja viievalentset Sb ja vastavad struktuurvalemeile:

$$O = Sb - O - Sb\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \quad \text{ja} \quad (SbO)M_2[SbO_4]$$

Viimane puutub ka As ja Bi $E_2O_4$ oksüüdidesse, mis siiski on mõlemaile neile elementidele vähe iseloomulikud.

Oksüüdidele vastavate hüdroksüüdide $E(OH)_3$ keemilised omadused muutuvad reas As — Sb — Bi üsna seaduspäraselt. As ja Sb hüdroksüüdid on amfoteersed, küsjuures $As(OH)_3$-l omab tugeva ülekaalu happeline iseloom, $Sb(OH)_3$-l aga pigemini aluseline. Järgmine rea liige — $Bi(OH)_3$ — ilmutab juba ainult nõrku aluselisi omadusi. Seoses sellega lahustuvad $As_2O_3$ ja $Sb_2O_3$ kergesti leelistes ja hapetes, $Bi_2O_3$ aga ainult viimaseis, andes soolasid $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-katiooniga.

Arseenishapet ($H_3AsO_3$) ei ole vabas olekus veel saadud ja ta on tuntud vaid lahuste kaudu. Sb hüdroksüüd (teisiti — antimonishape) ja $Bi(OH)_3$ on valged, vees peaaegu lahustumatud räitsakalised sademed, mis vett eraldades ülikergesti üle lähevad vastavaiks oksüüdi-

deks. Mõlematele elementidele on iseloomustavaks jooneks hüdraatide osalise veest vabastamise produktid — SbO(OH) ja BiO(OH). Neile vastavad radikaalid SbO (antimonüül) ja BiO (vismutüül) kuuluvad sellistena sageli soolade koostisse ja etendavad neis üheväärsete metallide osa.

As ja Sb hüdroksüüdide lahustunud osa on samaaegselt dissotsieerunud skeemi

$$E''' + 3OH' \rightleftarrows E(OH)_3 \rightleftarrows H_3EO_3 \rightleftarrows 3H^{\cdot} + EO_3'''$$

järgi. Kui lahuseile lisandada happeid, siis nihkuvad kõik tasakaalud vasakule ja moodustuvad soolad katiooniga E''', kuna leeliste lisandamisel nihkuvad tasakaalud paremale ja saadakse vastavad arseenishappesoolad (arsenitid) või antimonishappesoolad (antimonitid) aniooniga $EO_3'''$. Enamail juhtudel kulgeb aga happeline dissotsiatsioon veemolekuli eraldamisega tüübi $H_3EO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + EO_2' + H_2O$ järgi ja saadakse meta-arseenishappe ($HAsO_2$) ja meta-antimonishappe ($HSbO_2$) soolad, mis on oma struktuurilt täiesti analoogilised lämmastikushappele. Mõlemad on väga nõrgad ja dissotsieeruvad ligikaudu samas astmes kui HCN. Arseenishappele on eriti iseloomulik vees tegelikult lahustumatu kollane hõbeda-arsenitt ($Ag_3AsO_3$), antimonishappele — raskesti lahustuv värvusetu naatriummetaantimonitt, mis eraldub harilikult kristallhüdraadina koostisega $NaSbO_2 \cdot 3H_2O$. Ca ja Na arsenitid leiavad kasutamist põllumajanduslike kahjurite (eriti rändtirtsude) tõrjel.

Et hüdroksüüdide $E(OH)_3$ aluselised omadused tugevnevad reas As — Sb — Bi, siis suureneb selles reas ka E'''-katiooniga soolade püsivus. As''' hapnikhapete derivaate ei ole vabas olekus üldse eraldatud, Sb''' kohta on tuntud vaid üksikud esindajad, kuna värvusetu Bi nitraat $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ on selle elemendi kõige harilikum müügil olev preparaat. Vees lahustuvad Sb''' ja Bi''' derivaadid lagunevad kergesti aluseliste soolade eraldamisega.

Paralleelselt $E(OH)_3$ hüdraatide happeliste omaduste nõrgenemisega ja aluseliste omaduste tugevnemisega reas As — Sb — Bi nõrgenevad samuti ka redutseerivad omadused, s. t. väheneb elementide tendents üleminekuks nende kõrgeima valentsiga (viievalentseiks) ühendeiks. Arseenishape, mis on tugevaks redutseerijaks leeliseses keskkonnas, oksüdeerub happelises juba märksa raskemini.

Antimonishapet ei saa üldse lugeda tüübiliste redutseerijate hulka, kuigi tema oksüdatsioon kulgeb leeliseses keskkonnas võrdlemisi kergelt. $Bi(OH)_3$ saab oksüdeerida ainult leeliseses keskkonnas ja vaid tugevate oksüdeerijate toimel.

8) Allpool on esitatud $As(OH)_3$ dissotsiatsioonikonstandid nii happelist kui aluselist tüüpi dissotsiatsiooni puhul põhitüüpidena:

$$\frac{[H^{\cdot}][H_2AsO_3^{\prime}]}{[H_3AsO_3]} = 6 \cdot 10^{-10}; \qquad \frac{[As(OH)_2^{\cdot}][OH^{\prime}]}{[As(OH)_3]} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Nagu neist andmeist nähtub, avalduvad nii happeline kui ka aluseline funktsioon temas väga nõrgalt, kuid esimene on teisest märksa tugevam.

9) Nagu juba öeldud, pole hapnikhapete soolad $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-ioonile karakteersed. Metalse Sb või $Sb_2O_3$ lahustumisega kuumas kontsentreeritud $H_2SO_4$-s on siiski võimalik saada tema värvusetut, õhus kergesti laialivalguvate nõeltena kristalluvat s u l f a a t i — $Sb_2(SO_4)_3$. Väikese koguse veega annab see sool kristallhüdraadi, edasisel lahuse lahjendamisel moodustub esmalt a n t i m o n ü ü l s u l f a a t $[(SbO)_2SO_4]$, seejärel toimub edasine hüdrolüüs. Lahuses veidi enam püsivad on Sb sulfaadi kaksissoolad mõnede ühevalentsete metallide $M[Sb(SO_4)_2]$ tüüpi sulfaatidega. $HNO_3$ derivaatidest on $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-lt tuntud vaid aluseline nitraat.

Sb-le väga karakteerne on antimonüüli ja kaaliumi s e g a t a r t r a a t, koostisega $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$. See sool (nn. „õksekivi") moodustub kergesti $Sb_2O_3$ keetmisel K vesiniktartraadiga ($KHC_4H_4O_6$) ja koosneb vees kergesti lahustuvaist värvusetuist kristallidest. Ta on tähtis kasutamisel arstiteaduses ja värvitööstuses.

10) Vismutnitraati võib saada metalli lahustamisel $HNO_3$-s. Pärast lahuse koondamist eraldub ta suurte värvusetute kristallidena, koostisega $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Nende soojendamisel toimub mitte ainult vee, vaid osaliselt ka $HNO_3$ eraldumine ja saadakse vismutüülnitraat — $(BiO)NO_3$. $Bi(NO_3)_3$ lahustamisel vees toimub tugev hüdrolüüs vahelduva koostisega aluseliste soolade sademe eraldumisega.

Metalse Bi või $Bi_2O_3$ lahusest saab kontsentreeritud $H_2SO_4$-ks eraldada $Bi_2(SO_4)_3$ värvusetud hügroskoopsed kristallid. Bi s u l f a a t hüdrolüüsub veega kergesti. Mõnede ühevalentsete metallide sulfaatidega moodustab ta kergesti komplekssulfaate $M[Bi(SO_4)_2]$ ja $M_3[Bi(SO_4)_3]$. S ü s i h a p p e s o o l a d e s t on tuntud ainult vismutüüli derivaadid koostisega $(BiO)_2CO_3 \cdot xH_2O$, mis sadestuvad $Na_2CO_3$ või $(NH_4)_2CO_3$ toimel vismutisooladele.

11) Kolmevalentse arseeni ühendeist on praktiliselt tähtsaim $As_2O_3$, mis on põhiliseks lähteaineks kõigi teiste As derivaatide saamisel. Teda rakendatakse otseselt klaasitööstuses (klaasi värvituks muutmisel), samuti konserveeriva vahendina (karusnahatööstuses jne.) ja arstiteaduses. Väikesed $As_2O_3$-hulgad toimivad soodsalt inimese ja looma (mõningate andmete järgi ka taime) organismisse. On kindlaks tehtud, et $As_2O_3$ lisandamine karjatoidule tõstab märgatavalt loomade kasvu ja töövõimet. $As_2O_3$ kõrval kasutatakse arstiteaduses rohkesti ka komplitseeritud orgaanilisi arseenipreparaate (salvarsani jt.), peamiselt süüfilise ja malaaria ravimisel. Suure tähtsuse omavad mõned orgaanilised As ühendid ka riigikaitse seisukohast. $Sb_2O_3$ kasutatakse mitmesuguste emailide ja glasuuride valmistamisel keraamikatööstuses, Bi oksüüdi — klaasitööstuses kristalli valmistamisel. Sooladest omab suurima tähtsuse vismutüüli aluseline nitraat ligikaudse koostisega $BiO(NO_3) \cdot BiO(OH)$, mida kasutatakse arstiteaduses laialt mitmesuguste maohaiguste puhul. Seda soola rakendatakse ka kosmeetikatööstuses ja maalimisvärvide valmistamiseks. Arstiteaduses kasutatakse sageli komplitseeritud orgaanilisi Bi derivaate, milledest tähtsaim on „kseroform", suurepärane antiseptikum (aine, mis kaitseb haavu nakatuse eest), ja „biokinool", mis on tähtsamaid preparaate süüfilise ravimisel.

As ja Sb kõrgeimad oksüüdid — arseenhappeanhüdriid ($As_2O_5$) ja antimonhappeanhüdriid ($Sb_2O_5$) — ei teki nende elementide otsesel reageerimisel hapnikuga. Neid mõlemaid võib saada, kui ettevaatlikult soojendada nende hüdraate, mis moodustuvad elementaarsete As ja Sb oksüdeerimisel kange $HNO_3$-ga. $As_2O_5$ on valge klaasitaoline mass, mis õhus laiali valgub ja on vees kergesti lahustuv (6 : 1 20° t°-l). $Sb_2O_5$ kollakas pulber on vees vähe lahustuv (1 g/l), kuid värvib sinise lakmuspaberi siiski punaseks.

$As_2O_5$-le vastavat arseenhapet ($H_3AsO_4$) võib kõige hõlpsamini saada elementaarse arseeni oksüdeerimisel $HNO_3$-ga reaktsiooni

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

järgi. Ta on vees kergesti lahustuv ja oma tugevuselt ligikaudselt võrdne fosforhappega ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$). $Sb_2O_5$-le pole kindlad hüdraatvormid iseloomustavad ja $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ valge amorfne sade muudab eraldumistingimustest olenevalt oma koostist ning omadusi üsna laiades piirides. Vees on ta tegelikult lahustumatu, kuid mõned tema vormid moodustavad kergesti kolloidlahuseid. Kuigi Sb-happe happelised omadused on kaunis nõrgad ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$), siiski on tema sade leelistes kergesti lahustuv, kusjuures ta moodustab vastavaid soolasid.

Arseenhappesoolad (arsenaadid) on oma omadustelt vastavate fosfaatidega väga sarnased. Nad tuletuvad peamiselt ortohüdraadist ($H_3AsO_4$), millele on eriti karakteerne vees tegelikult lahustumatu šokolaadpruun hõbeda-arsenaat ($Ag_3AsO_4$). Antimonhappesoolad (antimonaadid) tuletuvad heksahüdroksüantimonhappest $H[Sb(OH)_6]$, mis vastab hüdratiseeritud metavormile $HSbO_3 \cdot 3H_2O$. Siia kuulub osalt ka raskesti lahustuv $Na[Sb(OH)_6]$, mille teket kasutatakse analüütilises keemias naatrium-iooni tõestamiseks. Vastandina fosforhappe ühtede hüdraadivormide aeglasele üleminekule teisteks teostub see arseeni ja iseäranis Sb puhul ülikergesti. Seepärast oleneb vahetusreaktsioonide puhul moodustuvate arsenaatide ja antimonaatide koostis peaaegu eranditult katiooni loomusest ja protsessi kulgemise tingimustest. Arsenaadid ja antimonaadid on, nagu fosfaadidki, tavaliselt värvusetud ja vees raskesti lahustuvad. Ca ja Pb arsenaate kasutatakse suurtes hulkades põllumajanduses kahjuritõrjel. K ja Pb antimonaadid leiavad rakendamist klaasi- ja keraamikatööstuses.

Viievalentse Bi derivaate pole tänini veel saadud lisandeist vabas olekus. Võrdlemisi tugevate oksüdeerijate ($Cl_2$ jt.) toimel tugevas leelises segiloksutatud Bi hüdroksüüdisse moodustuvad Bi lahustumatud

oksüdatsiooniproduktid, mis omavad kollakaspruuni kuni purpurpunase värvuse. Nende koostis on enamail juhtudel lähedane valemeile $NaBiO_3$ või $KBiO_3$. Sademe töötlemisel kuuma $HNO_3$-ga on võimalik eraldada nähtavasti ka vaba *metavismuthapet* ($HBiO_3$).

Arseeni alarühma elementide redoks-aktiivsust neile iseloomustavais kolme- ja viievalentseis olekuis võib kujutada järgmise skeemiga:

$As^{III}$ $Sb^{III}$ $Bi^{III}$ ⟵ Redutseerivate omaduste tugevnemine

$As^{V}$ $Sb^{V}$ $Bi^{V}$ ⟶ Oksüdeerivate omaduste tugevnemine

Arseen- ja antimonhappe oksüdeerivad omadused avalduvad märgatavalt vaid hapus keskkonnas, kusjuures esimene oksüdeerib neis tingimustes HJ $J_2$-ks, teine isegi HCl $Cl_2$-ks. Viievalentse vismuti derivaadid osutuvad oksüdeerijaiks juba mitte ainult hapus, vaid ka leeliseses keskkonnas.

***Katse 74.*** Sb *oksüdatsioon* $HNO_3$ *toimel*. Vähesele peenestatud metalsele Sb-le valatakse portselankausis kontsentreeritud $HNO_3$ ja soojendatakse siis nõrgalt seni, kuni metall on muutunud valgeks pulbriks. Saadud produkt on antimonhappeanhüdriidi hüdraat, koostisega $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$. Ta on peaaegu lahustumatu vees ja $HNO_3$-s, ent leelistes lahustumisel annab ta antimonhappesoolasid. Reaktsioonide võrrandid?

12) $As_2O_5$ vesilahusest harilikes tingimustes eralduv kristallhüdraat omab koostise $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ ($As_2O_5 \cdot 4H_2O$). Tema veevabaks muutmisel moodustub esiteks $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$, mis juba 120°-st alates hakkab lagunema $As_2O_5$-ks ja $H_2O$-ks, kuid viimase vee eraldab ta alles u. 500° t°-l. Oma koostiselt püro- ja metavormidele vastavaid arseenhappe-hüdraate veevabaks muutmise protsessil ei moodustu. Madalail temperatuuridel (u. —30°) on võimalik eraldada veerikkam kristallhüdraat $As_2O_5 \cdot 7H_2O$, mis vastab oma koostiselt happele $H_7[AsO_6]$. Viimasest, nagu analoogilisest fosforiühendistki, tuletub rida *heteropolühappeid* ja nende soolasid, milledest paljud on harilikes tingimustes täiesti püsivad.

***Katse 75.*** $H_3AsO_4$ *tõestamine ammooniummolübdaadiga*. Katse teostatakse analoogiliselt katsele 64. Ainus erinevus seisab selles, et kollase kristalse $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ sademe kiiremaks moodustumiseks on vajalik lahust soojendada keemiseni. Seda reaktsiooni kasutatakse sageli analüütilises keemias arseenhappe tõestamisel (fosforhappe manuluseta).

***Katse 76.*** As *valentsi määramine*. Et As esineb niisama tihti kolmekui viievalentses vormis, siis tuleb laboratoorseis töis sageli tegemist teha tema valentsi määramisega ühes või teises ühendis. Selleks kasutatakse arseen- ja arseenishappe hõbedasoolade värvuste erinevust.

Ühte katseklaasi valatakse mingit arseenhappesoola-, teise — mõnda arseenishappesoola-lahust. Mõlema katseklaasi lahused hapustatakse nõrgalt $HNO_3$-ga, lisandatakse neile siis $AgNO_3$-lahust ja loksutatakse. Kui nüüd kummassegi katseklaasi

ettevaatlikult (seina mööda) valada veidi $NH_4OH$, siis moodustub kahe kihi piiril hõbedasoola sademe rõngas (mis on lahustuv nii happeis kui $NH_4OH$-s). Esimeses katseklaasis moodustub šokolaadpruun, teises kollane rõngas. Reaktsioonide võrrandid?

Oksüüdidele vastavaid As, Sb ja Bi väävelühendeid võib saada nende elementide otsesel ühinemisel väävliga — kuumutamisel, samuti ka vahetusreaktsiooni teel lahuseis, näiteks:

$$2BiCl_3 + 3H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6HCl$$

Kuival teel saadud (aga samuti ka looduslikud) $Bi_2S_3$ ja $Sb_2S_3$ on hallmustad kristalsed ained. Lahuseist eraldub $Bi_2S_3$ pruunikasmusta, $Sb_2S_3$ ja $Sb_2S_5$ — oranžpunaste ja lõpuks $As_2S_3$ ja $As_2S_5$ — helekollaste pulbritena. Kõik loetletud sulfiidid on vees ja lahjendatud happeis (mis pole samaaegselt oksüdeerijad) lahustumatud. Arseensulfiidid on lahustumatud ka kontsentreeritud HCl-s.

Kõik kõne all olnud sulfiidid on harilikes tingimustes ja mitte väga tugeval õhu juurdepääsuta kuumutamisel täiesti püsivad. Nii sulab näiteks $As_2S_3$ 310° t°-l ja keeb 707° t°-l ilma lagunemata.

Keemilisest küljest ilmutavad As, Sb ja Bi sulfiidid suurt sarnasust samade elementide oksüüdidega. Samuti kui As ja Sb oksüüdid annavad leelistega reageerides $H_3EO_3$- ja $H_3EO_4$-happe soolasid, moodustavad nende sulfiidid koos lahustuvate metallide sulfiididega vastavaid tiohappeid (s. t. happeid, kus hapnik on asendatud väävliga); näiteks:

$$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$$
$$3(NH_4)_2S + As_2S_5 = 2(NH_4)_3AsS_4$$

Täiesti niisamuti kulgeb protsess ka Sb sulfiidide puhul. Kuid $Bi_2S_3$ ei reageeri lahustuvate sulfiididega. Seega käitub see sulfiid jällegi analoogiliselt leelises lahustumatule oksüüdile ($Bi_2O_3$).

Tioarseenishappe ($H_3AsS_3$), tioarseenhappe ($H_3AsS_4$) ja vastavate Sb tiohapete soolad on küllalt püsivad nii vabas olekus kui ka lahuseis. Nad on tavaliselt kollast või punast värvust. Na, K ja $NH_4$ derivaadid lahustuvad hästi, enamik teisi aga raskesti. Vastandina oma sooladele pole vabad tiohapped püsivad ja nad lagunevad kergesti vastavaks sulfiidiks ja väävelvesinikuks, näiteks järgmise skeemi kohaselt:

$$2H_3AsS_4 = As_2S_5\downarrow + 3H_2S$$

Seepärast langeb tiosoolalahuse hapustamisel temale vastav sulfiid kohe välja.

Arseensulfiidid leiavad tegelikku rakendamist nahatööstuses (karvade eraldamiseks nahkadelt), pürotehnikas ja mineraalvärvide tootmisel; $Sb_2S_3$ kasutatakse pürotehnikas, tiku- ja klaasitööstuses, $Sb_2S_5$ — kummitööstuses (kautšuki vulkaniseerimiseks) ja veterinaaralal. Mõnede metallide t i o a r s e n i t i d ja t i o a r s e n a a d i d leiavad suurtes hulkades tarvitamist põllumajanduslike kahjurite tõrjel.

13) Ülalmainitud sulfiidide kõrval on tuntud samuti $As_4S_3$, $As_4S_4$, $Bi_4S_4$ ja $E_2Se_3$ tüüpi As, Sb ja Bi seleniidid. Kõiki neid ühendeid võib saada vastavate elementide segude kuumutamisel, mida võetakse valemeile vastavates kaalulistes vahekordades.

14) Et $As(OH)_3$ ja $Sb(OH)_3$ aluseline iseloom avaldub tunduvalt nõrgemini kui Bi hüdroksüüdi oma, tuleb k o l m e v a l e n t s e As ning Sb sadestamist $H_2S$-ga teostada hapus keskkonnas, et teostuks mõlema hüdroksüüdi dissotsiatsiooni tasakaalu nihkumine $E'''$-katioonide tekke suunas. Veel suuremal määral käib see v i i e v a l e n t s e t e As ja Sb sulfiidi kohta, sest lahuse neutraalse (ja seda enam leelisese) reaktsiooni puhul sisaldab viimane vaid tähtsusetult väikese hulga $As^{\cdot\cdot\cdot}$- ja $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-ioone. Ainult happe suure liia korral (eriti As puhul) nihkub pöördreaktsiooni

$$EO_4''' + 8H^{\cdot} \rightleftarrows E^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$$

tasakaal küllaldasel määral paremale selleks, et võiks moodustuda $E_2S_5$ sulfiidi sade. Siin toimub $E_2S_5$ sadestumise kõrval alati ka $H_2S$ oksüdatsioon skeemi

$$E^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = E''' + S + 2H^{\cdot}$$

kohaselt. Viievalentsete As ja Sb derivaatide $H_2S$-ga sadestamisel hapus (harilikult HCl) keskkonnas moodustub sulfiidide $E_2S_5$ ja $E_2S_3$ s e g u, kusjuures sade sisaldab samuti $H_2S$ oksüdatsioonil eraldunud väävlit. Sb puhul kulgeb reduktsioon $E'''$-ni tegelikult täies ulatuses, As puhul oleneb sademe koostis tugevasti sadestamistingimustest (kontsentratsioonist, temperatuurist jne.).

***Katse 77.*** As, Sb ja Bi s u l f i i d i d e s a d e s t a m i n e. Kolme katseklaasi valatakse veidi kolmevalentsete As, Sb ja Bi soolade lahust. Igasse katseklaasi lisandatakse seepeale veidi HCl ja juhitakse sealt läbi $H_2S$. Kohe moodustuvad iseloomulikud $As_2S_3$, $Sb_2S_3$ ja $Bi_2S_3$ sademed, vastavalt kollase, oranžpunase ja pruunikasmusta värvusega. Reaktsioonide võrrandid?

***Katse 78.*** K e s k k o n n a h a p p e s u s e m õ j u $As^{v}$ s a d e s t a m i s e l e $H_2S$-g a. Kahte katseklaasi valatakse veidi mõne arseenhappesoola lahust. Ühe katseklaasi (*A*) sisu hapustatakse nõrgalt HCl-ga, teise (*B*) lisandatakse kontsentreeritud HCl liiaga. Seejärel juhitakse kummastki katseklaasist 1—2 minuti kestel läbi $H_2S$.

Katseklaasi *A* sisu jääb esialgu läbipaistvaks ja hakkab alles pikapeale hägunema (arseenhappe arseenishappeks redutseerumise ja $As_2S_3$ väljasadestumise tagajärjel), katseklaasis *B* aga moodustub kiiresti kollane sade, mis koosneb peamiselt $As_2S_5$-st. Reaktsioonide võrrandid?

***Katse 79.*** T i o s o o l a d e m o o d u s t u m i n e j a l a g u n e m i n e. Katses 77 saadud sademeilt valatakse vedelik ära ja lisandatakse neile siis $(NH_4)_2S$-lahust.

As ja Sb sulfiidid lahustuvad segamisel vastavate tiosoolade moodustamisega, kuna $Bi_2S_3$ jääb muutumatuks. Kui nüüd As ja Sb tiosoolade lahuseile lisandada liiaga lahjendatud HCl, siis sadestuvad As ja Sb sulfiidid silmapilkselt uuesti. Reaktsioonide võrrandid?

15) As ja Sb puhul hapniku täielikult väävliga asendamisel saadud produktide kõrval on saadud ka paljude vahepealsete tiohapete soolasid. Näiteks on arseenhappe puhul tuntud kõikide järgmise rea liikmete derivaadid:

$H_3AsO_4$ $H_3AsSO_3$ $H_3AsS_2O_2$ $H_3AsS_3O$ $H_3AsS_4$

Selliste ainete moodustumisega on seotud eriti As ja Sb sulfiidide lahustuvus leelistes, näiteks reaktsiooni

$$As_2S_5 + 6KOH = K_3AsS_4 + K_3AsSO_3 + 3H_2O$$

järgi.

As, Sb ja Bi *halogeniid*-ühendid moodustuvad kergesti elementide otsesel ühinemisel. Reaktsioonide kulgemise energia võrdlevaks karakteriseerimiseks on allpool kõrvutatud kolmevalentse Sb soolade tekkesoojused:

| Sool | $SbF_3$ | $SbCl_3$ | $SbBr_3$ | $SbJ_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Tekkesoojus kcal/g-mol | 217 | 91 | 59 | 23 |

$EHal_3$ tüüpi halogeniidid on tuntud igasuguseis võimalikes kombinatsioonides, kuna $EHal_5$ tüübi esindajaist on saadud vaid $AsF_5$, $SbF_5$, $AsCl_5$, $SbCl_5$ ja $AsJ_5$. Tegelikult tuleb tegemist teha peaaegu eranditult *kloori* derivaatidega.

Mõned $ECl_3$ tüüpi kloriidide tähtsaimad omadused on kõrvutatud järgnevas tabelis:

| Aine | $AsCl_3$ | $SbCl_3$ | $BiCl_3$ |
|---|---|---|---|
| Tekkesoojus . . | 72 | 91 | 91 kcal/g-mol |
| Harilikes tingimustes . . . | värvusetu vedelik | värvusetud kristallid | värvusetud kristallid |
| Erikaal. . . . | 2,2 | 3,1 | 4,6 |
| Sulamistäpp. . | $-16^0$ | $73^0$ | $232^0$ |
| Keemistäpp . . | $130^0$ | $223^0$ | $447^0$ |

$AsCl_3$ ja $SbCl_3$ suitsevad niiskes õhus, $BiCl_3$ valgub laiali. Mõnede ühevalentsete metallide kloriididega on nad võimelised moodustama komplekssеid $M[ECl_4]$, $M_2[ECl_5]$ ja $M_3[ECl_6]$ tüüpi ühendeid.

Arseentrikloriid on, nagu teisedki As derivaadid, *erakordselt mürgine*. Et ta on arseenhappe klooranhüdriid, laguneb ta vee toimel võrrandi

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows As(OH)_3 + 3HCl$$

kohaselt. Vastupidiselt on see $PCl_3$ hüdrolüüsile analoogiliselt kulgev reaktsioon juba märgatavalt pöörduv ja kontsentreeritud HCl lisandamisega võib tema tasakaalu tugevasti vasakule nihutada. Arseentrikloriidi lenduvuse tõttu nihkub ta aegamisi samale poolele ka lahuse keetmisel.

Et $Sb(OH)_3$ ja $Bi(OH)_3$ aluselised omadused avalduvad tunduvalt tugevamini kui $As(OH)_3$-l, siis kulgeb $SbCl_3$ ja $BiCl_3$ hüdrolüüs mitte enam vaba aluse, vaid aluseliste soolade moodustamisega skeemide

$$ECl_3 + H_2O \rightleftarrows E(OH)Cl_2 + HCl$$

ja

$$E(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows E(OH)_2Cl + HCl$$

järgi. Moodustunud $E(OH)_2Cl$ tüüpi aluselised soolad eraldavad kummagi kõnealuse elemendi puhul kergesti ühe molekuli vett, minnes üle vastavaiks tegelikult lahustumatuiks antimonüüli või vismutüüli kloriidideks (nn. Sb ja Bi *oksükloriididideks*) skeemi

$$E(OH)_2Cl = EOCl + H_2O$$

kohaselt. Seepärast kulgeb $SbCl_3$ ja $BiCl_3$ reaktsioon veega tegelikult skeemi

$$ECl_3 + H_2O \rightleftarrows EOCl\downarrow + 2HCl$$

järgi. $SbCl_3$ tarvitatakse peamiselt raudtoodete (püssiraudade jne.) damastseerimiseks.

*Antimonpentakloriidi* ($SbCl_5$) võib saada otseselt $SbCl_3$ ühinemisel klooriga reaktsiooni

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5 + 14 \text{ kcal}$$

kohaselt. See on värvusetu vedelik, erikaaluga 2,35, mis keeb (osaliselt kloori eraldades) 140° t°-l. Vähendatud rõhul destilleerub $SbCl_5$ ilma lagunemata. Jahtumisel tahkub ta värvusetuks kristalseks massiks, mis sulab siis +3° t°-l. $SbCl_5$ moodustab kergesti ühevalentsete metallide rea kloriididega küllaltki püsivaid $M[SbCl_6]$ tüüpi kompleks-soolasid. $SbCl_5$, mis on antimonhappe klooranhüdriid, laguneb kergesti veega reageerides skeemi

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$$

kohaselt. See reaktsioon (Sb reduktsiooni vältimiseks läbiviidav kloorveega) on hõlpsamaks puhta antimonhappe saamise meetodiks. Kloori kergesti loovutava ainena leiab $SbCl_5$ rakendamist paljudes orgaanilistes sünteesides.

16) $AsCl_3$ saamist on kõige hõlpsam teostada sel teel, et juhitakse kuiva HCl üle 180°—200°-ni kuumendatud arseenhappeanhüdriidi, $SbCl_3$ saamist — peeneks

hõõrutud $Sb_2S_3$ lahustumisel kuumas kontsentreeritud HCl-s. Huvitav on viimase soola reaktsioon kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga, mis kulgeb kergesti võrrandi

$$2SbCl_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6HCl$$

kohaselt. $BiCl_3$ saamiseks kas lahustatakse tema hüdroksüüd HCl-s või töödeldakse metallilist vismutit kuningvees. Pärast koondamist destilleeritakse lahus õhu juurdepääsuta. Huvitav, et $BiCl_3$ tumeneb järk-järgult valguse mõjul, pimedas aga muutub uuesti värvusetuks. Kui teda kuumutada kinnijoodetud torus koos metallilise vismutiga, siis moodustub õhus kergesti laialivalguv pruunikasmust $Bi_2Cl_4$. Analoogilisel viisil on võimalik saada ka musta $Bi_2Br_4$ ja tumepunast $As_2J_4$. Samataolised ühendid on Sb-lt tundmatud.

17) $SbCl_5$-le analoogiline arseenpentakloriid on harilikes tingimustes täiesti ebapüsiv ja teda võidakse saada vaid madalatel temperatuuridel. Ta on värvusetu vedelik, tahkub —40° t°-l ja dissotsieerub juba —28° t°-l märgatavalt $AsCl_3$-ks ja $Cl_2$-ks.

18) Kõnealuste elementide fluoriidid on värvusetud. Mõned nende tähtsamad omadused on kõrvutatud järgnevas tabelis:

| Aine | $AsF_3$ | $SbF_3$ | $BiF_3$ | $AsF_5$ | $SbF_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Harilikes tingimustes | vedelik | tahke | tahke | gaas | vedelik |
| Sulamistäpp . . . . | — 8° | 292° | | — 80° | + 7° |
| Keemistäpp . . . . | 63 | | | — 53° | 150° |

Nad kõik (välja arvatud $BiF_3$) hüdrolüüsuvad enam-vähem kiiresti. Huvitav, et $SbF_3$ hüdrolüüs kulgeb märksa vähemal määral kui teistel Sb''' halogeniididel. Eriti $SbF_3$-lahusest ei sadestu aluselised soolad välja. Vismutfluoriid on vees tegelikult lahustumatu, lahustub märgatavalt aga kangeis KF- ja $NH_4F$-lahuseis $M[BiF_4]$ tüüpi kompleks-soolade moodustumisega. Ka teiste kõnealuste fluoriidide kohta on väga iseloomulik kompleksühendite moodustamine ühevalentsete metallide sooladega. Moodustunud kompleksühendite harilikumateks tüüpideks on seejuures $M[EF_4]$ ja $M[EF_6]$. Tuntud on samuti $M_2[SbF_5]$ ja $M_2[AsF_7]$ tüüpi soolad. Antimonfluoriid ja mõned temast tuletuvad kompleksühendid leiavad rakendamist tekstiiltööstuses (sitsi trükkimisel).

19) As, Sb ja Bi bromiidid ja jodiidid on tahked kristalsed ained. Mõned nende tähtsamaist omadusist on kõrvutatud alljärgnevas tabelis:

| Aine | $AsBr_3$ | $SbBr_3$ | $BiBr_3$ | $AsJ_3$ | $SbJ_3$ | $BiJ_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Värvus . . . . | värvusetu | värvusetu | värvusetu | punane | rubiinpunane | pruunikasmust |
| Sulamistäpp . . | 33° | 97° | 218° | 139° | 171° | 408° |
| Keemistäpp . . . | 221° | ~ 280° | | ~ 400° | ~400° | |

Peale ülalesitatu eksisteerib $SbJ_3$ vähem püsiv kollane modifikatsioon. $AsBr_3$ ja $AsJ_3$ tekkesoojused on vastavalt 46 ja 14 kcal/g-mol. Kõnealused ühendid on samuti kui fluoriidid ja kloriidid võimelised moodustama kompleksi vastavate ühevalentsete metallide sooladega. Eriti tuleb analüütilises praktikas kokku puutuda vismutjodiidi $M[BiJ_4]$ tüüpi derivaatidega. Vee toimel lagunevad $EHal_3$ tüüpi bromiidid ja jodiidid analoogiliselt kloriididele.

$EHal_5$ tüüpi bromiididest ja jodiididest on seni vabas olekus saadud vaid $AsJ_5$, mis esineb pruunide $+70^0$ $t^0$-l sulavate kristallidena. $M[SbBr_6]$ tüüpi kompleksoolade kujul (ja temale vastava vaba happena, koostisega $HSbBr_6 \cdot 3H_2O$) on tuntud samuti viievalentse antimoni bromiid.

***Katse 80.*** Kolmevalentse vismuti derivaadid. Katseklaasis olevale $BiCl_3$-lahusele lisandatakse veidi KJ-lahust. Esialgu moodustub pruunikasmust vismutjodiidi ($BiJ_3$) sade, mis KJ liia lisandamisel uuesti lahustub, andes kollakasoranži kompleksühendi $K[BiJ_4]$ lahuse. See kompleks on võrdlemisi ebapüsiv ja seepärast langeb $BiJ_3$ lahuse lahjendamisel uuesti välja. Kui nüüd lisandada veel vett ja katseklaasi soojendada, siis toimub vismutjodiidi hüdrolüüs oranži vismutüüljodiidi (BiOJ) sademe moodustumisega. Reaktsioonide võrrandid?

20) Nii antimoni kui ka vismuti kohta on tuntud antimonüülile ja vismutüülile vastavad tioühendid, näiteks punakaspruun tioantimonüülkloriid ($SbSCl$), hall tiovismutüülkloriid ($BiSCl$) jne. Neid vee suhtes väga püsivaid aineid võib saada gaasilise $H_2S$ toimel vastavasse $EHal_3$ tüüpi halogeniidisse reaktsiooni

$$BiCl_3 + H_2S = BiSCl + 2HCl$$

kohaselt. $H_2S$ reageerib sel juhul täiesti analoogiliselt veele. Samataolisel viisil kulgeb värvusetu tiokloriidi $SbSCl_3$ moodustumisega ka $SbCl_5$ ja $H_2S$ vaheline reaktsioon.

21) Värvusetu $SbCl_3$ ning $SbCl_5$ segamisel moodustub tumepruun vedelik, kusjuures nähtavasti toimub tasakaal skeemi

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_4$$

kohaselt. Vabal kujul pole neljavalentse antimoni kloriidi veel saadud, aga kui lisandada teda sisaldavale lahusele $RbCl$ või $CsCl$, siis eralduvad tumevioletsed temale vastavate komplekssete $M_2[SbCl_6]$ tüüpi soolade kristallid. On saadud ka kompleksühend koostisega $Rb_2[SbBr_6]$, mis on tuletatud vabas olekus tundmatust $SbBr_4$-st. Lahuseis on need soolad väga ebapüsivad ja lagunevad kergesti vastavaiks kolme- ja viievalentse antimoni derivaatideks.

22) Kõigile eespoolvaadeldud As, Sb ja Bi halogeniididele on karakteerne teravailmeline kalduvus liitumisreaktsioonideks. See avaldub kõige mitmekesisemate ainete suhtes. Nii on tuntud näiteks produktid koostisega $AsF_3 \cdot 3NH_3$, $AsCl_3 \cdot 4NH_3$, $BiCl_3 \cdot NO$, $BiCl_3 \cdot NO_2$, $BiCl_3 \cdot NOCl$, $SbCl_5 \cdot NOCl$, $AsF_3 \cdot SCl_4$, $SbCl_5 \cdot POCl_3$, $SbCl_5 \cdot 2JCl$ jne. Mõned neist aineist on eriti püsivad. Nii võib näiteks ühendit koostisega $SbCl_5 \cdot 6NH_3$ sublimeerida, ilma et ta laguneks.

§ 8. **Vanaadiumi alarühm.** Selle alarühma kõige raskemat liiget — protaktiiniumi — on keemiliselt alles vähe uuritud. Ülejäänud kolm elementi — vanaadium, nioobium ja tantaal — sarnanevad üksteisega ligikaudu samuti kui Cr, Mo ja W.

1) Vanaadiumi avastas Sefström 1830. a., nioobiumi — Hatchett 1801. a., tantaali — Ekeberg 1802. a. Protaktiiniumi avastas Hahn 1918. a., aga esimesena eraldas teda vabal kujul Grosse alles 1928. a.

Vanaadium on looduses väga laialt levinud ja moodustab umbes 0,006% maakera koore üldisest aatomite arvust. See element on aga era-

kordselt pihustatud. Temast rikaste mineraalikogumite pahtlaid leidub vaid Peruus, USA-s ja Aafrikas; nemad ongi peamised vanaadiumi turustajad. Iga-aastane vanaadiumi maailmatoodang on u. 2000 t. NSVL piirides omab suurima tööstusliku tähtsuse mineraal tjujamuniit ($CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$) (Kesk-Aasias), mis sisaldab ligi 4% V (suurte uraanikoguste kõrval). Võrdlemisi vähe vanaadiumilisandeid sisaldub ka mõnedes Liidu rauamaakides (Uuralis, Koola poolsaarel, Kertšis). Juba praegusel ajal neist maakidest vanaadiumi tootmiseks väljatöötatud meetodid võimaldavad NSVL-l täielikult vabaneda vanaadiumi impordist.

Maakera koores sisaldub nioobiumi ($8 \cdot 10^{-6}\%$) ja tantaali ($3 \cdot 10^{-6}\%$) palju vähem kui vanaadiumi. Nad esinevad peamiselt kahe mineraalina: kolumbiidina [$Fe(NbO_3)_2$] ja tantaliidina [$Fe(TaO_3)_2$], kusjuures mõlemad on alati segus teineteisega. Tantaalining nioobiumimaakide tööstuslikud leiukohad on NSVL-s Koola poolsaarel ja Uuralis.

V, Nb ja Ta maakide tehnoloogiline töötlemine on esmajärjekorras suunatud nende oksüüdide saamisele. Viimaseist võib eraldada vabu elemente aluminotermiliselt, kuumutades oksüüde koos metallilise alumiiniumiga; näiteks:

$$3V_2O_5 + 10Al = 5Al_2O_3 + 6V + 589 \text{ kcal}$$

Vanaadiumi alarühma elemendid kujutavad endast tershalle, kõvu, kuid mitte hapraid metalle, mis on seepärast (eriti Ta) mehhaaniliselt hästi töödeldavad. Mõningad neid iseloomustavad füüsikalised konstandid on kõrvutatud järgnevas tabelis:

| Element | V | Nb | Ta |
|---|---|---|---|
| Aatomi raadius (Å) . | 1,30 | 1,43 | 1,42 |
| Erikaal . . . . . | 5,7 | 8,5 | 16,6 |
| Sulamistäpp . . . . | 1715° | 2500° | 3027° |

Kõik kolm metalli paistavad silma oma erakordse vastupidavusega keemilistele toimetele. Eriti kehtib see Nb ja Ta kohta, mis on peale HF kõigis happeis (sealhulgas ka kuningvees) lahustumatud. Vanaadium lahustub peale HF ainult veel happeis, mis on samaaegselt tugevad oksüdeerijad (nagu seda on näiteks $HNO_3$, kuningvesi). Kõnealused metallid on vastupidavad leeliste lahuste mõjule, sulatatud leelistes aga lahustuvad nad järk-järgult.

V, Nb ja Ta ühinevad, peente pulbritena küllaldaselt tugevasti kuumutatult, energiliselt hapniku, kloori ja väävliga. Kõik kolm metalli on võimelised absorbeerima tunduvaid vesinikuhulki, kuid ei moodusta seejuures mingeid kindlaid ühendeid.

2) Elementaarset protaktiiniumi on saadud (sajandike grammidena) sel teel, et on lagundatud $PaCl_5$ volframjuhtmel vaakuumis kõrgel temperatuuril. See on hõbevalge, läikiv, õhus mitteoksüdeeruv metall.

Kõnealustest elementidest omab suurima tööstusliku tähtsuse vanaadium. Tema rakendamise peamiseks valdkonnaks on metallurgia, kus teda kasutatakse ferrovanaadiumi (25—50% V) valmistamisel. Väikeste vanaadiumihulkade lisamine terasele tõstab erakordselt selle elastsust, vastupidavust kulumisele ja tõmbetugevust. Seepärast kasutatakse vanaadiumterast laialdaselt vedurite silindrite, auto- ja lennukimootorite, telgede, vedrude jne. valmistamiseks. Vanaadiumi alumiiniumsulandid võivad omada suure tähtsuse vesilennukite ehitamisel, sest oma kerguse kõrval on nad ühtlasi väga tugevad, elastsed ja erakordselt vastupidavad merevees. Suure tehnilise väärtuse omavad ka mõned teised vanaadiumi sulandid (vanaadiumpronks jne.). Vanaadiumi ühendeid kasutatakse peamiselt kummi-, klaasi-, keraamika- ja värvitööstuses, samuti fotograafias ja arstiteaduses. Samuti on nad head katalüsaatorid mitmesugustes keemilistes reaktsioonides (peamiselt oksüdeerimisel).

3) Katalüütilise toimega on seotud nähtavasti ka vanaadiumiühendite osa mõnede taimede eluprotsessides, sest taimede (samuti paljude kivisüte) tuhk sisaldab võrdlemisi suuri selle elemendi hulki. Huvitav on märkida, et palju vanaadiumi sisaldab samuti Mehhiko nafta (kuni 5% $V_2O_5$ tuhas).

Lahustuvad vanaadiumiühendid toimivad looma organismisse tugevate mürkidena. Seejuures on katsed neid ühendeid väikeste hulkadena härgade ja sigade toidule lisandada väga huvitava tulemuse andnud: ilmnes loomade ebatavaline rasvumine nende söögiisu suure tõusu tõttu. Arstiteaduses kasutatakse vanaadiumi derivaate peamiselt tuberkuloosi ravimisel.

Nioobiumi ja tantaali rakendamine praktikas on alles võrdlemisi vähene, kuid avaldab selget tendentsi kiireks arenemiseks. Puhtal kujul kasutatakse mõlemaid elemente peaaegu eranditult elektrotehnilises tööstuses (katoodlampide pooluste valmistamiseks jne.), kuid ikkagi vaid väikestes kogustes. Nioobiumi kasutatakse eeskätt tööstuses, nimelt lisandina eriterastes, mis on määratud vastutusrikaste keevitatud konstruktsioonide (eriti lennukite) valmistamiseks. Siin on nioobium rakendatavaks saanud sel põhjusel, et ta tõstab tunduvalt keevitusõmbluste vastupidavust mitmesuguseile väliseile mõjustustele.

Tantaali sulandid süsinikuga omavad erilise tugevuse, mis teeb neid väga hinnatavaks lõiketerade ja puuride otste valmistamisel. Tantaali

sulandeist valmistatakse peamiselt mõnesuguseid peenmetallesemeid (kellavedrusid, puure, grammofoninõelu jne.), samuti ka kirurgiliste (eriti hambaarstlike) riistade otsi. Tantaali erakordne püsivus mitmesuguste keemiliste mõjustuste suhtes koos tema tugevuse, hea taotavuse ja suure venivusega teevad selle metalli (samuti ka Nb) iseäranis kõlvuliseks tööstuslike keemiliste aparatuuride mitmesuguste vastutavate osade valmistamiseks. Tantaali rakendamise laiemat arendamist pidurdab vaid ta kõrge hind. Siiski aga tõrjub ta, olles tunduvalt odavam ja lisaks ka vastupidavam plaatinast, viimase paljudest kasutusvaldkonnist pikapeale välja. Nioobiumi ja tantaali ühendid ei ole seni veel tööstuslikku rakendamist leidnud.

4) Nb ja Ta lahustumatus niisuguseis happeis, mis on ühtlasi tugevad oksüdeerijad, on tingitud kõige tõenäosemalt mõlema metalli pinnale üliõhukese, kuid väga tiheda oksüüdikirme moodustumisest. See kiht kaitseb metalle hapete edasise mõju eest, s. t. teeb nad „passiivseks" (nagu seda võis tähendada ka kroomi puhul).

Vanaadium ja tema homoloogid moodustavad tavaliselt viievalentseid ühendeid. Peale selle on tuntud niisugused ühendid, mis vastavad valentsidele IV, III ja II. Reas V — Nb — Ta vähenevad valentsid ja nende püsivus kiiresti. Kõnealuste elementide kõige madalamate valentsidega derivaatidest ei oma seni veel ükski praktilist tähtsust.

Viievalentsete elementide oksüüdid ($E_2O_5$) moodustuvad vastavate peenestatud metallide hõõgkuumutamisel hapniku voolus. Neist omab $V_2O_5$ selgeilmeliselt happelise iseloomu, $Nb_2O_5$-l ja $Ta_2O_5$-l väheneb happelisus väga tunduvalt, $Pa_2O_5$ aga avaldab juba nõrku aluselisi omadusi.

Punane (pulbrina oranž) $V_2O_5$ sulab 685° t°-l. Kuigi ta on vees vähelahustuv, värvib tema kollane lahus lakmuspaberi siiski punaseks ja sisaldab vabal kujul seni veel eraldamatut vanaadiumhapet ($HVO_3$). Happeis on vanaadiumhappe anhüdriid raskesti lahustuv, aga leelistes lahustub ta kergesti, moodustades vastavaid vanadaate. Viimaseist on tegelikult tähtsaim vees võrdlemisi vähe lahustuv ammooniumvanadaat ($NH_4VO_3$), mis on harilik müügil olev vanaadiumipreparaat. Puhtal kujul on see sool värvusetu, soojendamisel üle 30° kaotab ta osa $NH_3$ ja kollastub. Kollase värvusega on samuti tema lahus (lahustuvus 1 : 100 harilikel temperatuuridel). Ta on, nagu teisedki vanaadiumi lahustuvad ühendid, kange mürk.

Värvusetud $Nb_2O_5$ ja $Ta_2O_5$ on vees tegelikult lahustumatud. Neile vastavaid soolasid — niobaate ja tantalaate — võib kõige hõlpsamini saada vastava anhüdriidi sulatamisel leelisega. Nb derivaatidest osutub kõige harilikumaks preparaadiks värvusetu ja raskesti lahustuv naat-

riumniobaat koostisega $NaNbO_3 \cdot 3H_2O$; see eraldub $Nb_2O_5$ ja NaOH sulatise töötlemisel veega. Tantaalhappe anhüdriid on sulatamisel leelistega võimeline moodustama kõige mitmesugusemate $x$-i ja $y$-i väärtustega ühendeid üldvalemiga $xM_2O \cdot yTa_2O_5$. Neist lahustub vees võrdlemisi hästi vaid kaaliumtantalaat, mis vastab koostisele $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5$ ($x = 4$, $y = 3$) ja eraldub lahusest kristallhüdraadina 16 veemolekuliga. Analoogiline naatriumisool moodustab vees raskesti lahustuva kristallhüdraadi koostisega $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 25H_2O$.

Vesilahuseis on niobaadid ja tantalaadid tugevasti hüdrolüüsunud. Nende lahjendamisel või hapustamisel eralduvad valged sültjad $Nb_2O_5$ või $Ta_2O_5$ hüdraatide sademed, mis sisaldavad vahelduval määral vett. Viimasest asjaolust tingituna pole Nb- ja Ta-happeile võimalik mingeid kindlaksmääratud valemeid anda. Nende sademete veevabaks muutmine kuumutamise teel toob (viimase hüdraatvee kadumisel) kaasa massi tugeva kuumenemise, mis on tingitud suure soojushulga eraldumisest vastavate anhüdriidide üleminekul amorfsest olekust kristalsesse (kristallisatsioonisoojus). Mõlemad hüdraadid lahustuvad mitte ainult kangeis leeliste lahuseis, vaid ka tugevais happeis, mis osutab sellele, et neil on olemas märgatavaid amfoteerseid tunnuseid.

5) Ammooniumvanadaadi-lahuste kollane värvus on tingitud nähtavasti neis esinevaist $V_3O_9'''$-ioonidest; seda näitavad samuti nende lahuste elektrijuhtivuse ja nende külmumistäppide uurimise tulemused. Peale selle on vanaadiumile väga iseloomustav $M_4[V_6O_{17}]$ tüüpi soolade (nn. heksavanadaatide) moodustamine, millede enamik omab kuldkollase kuni rubiinpunase värvuse. Üleminek harilikest metavanadaatidest (iooniga $VO_3'$ või lahuses $V_3O_9'''$) heksavanadaatideks ja tagasi on seotud reaktsioonikeskkonna muutusega, nagu see nähtub ka alltoodud võrrandeist:

$$2[V_3O_9]''' + 2H^{\cdot} = [V_6O_{17}]'''' + H_2O$$
$$[V_6O_{17}]'''' + 2OH' = 2[V_3O_9]''' + H_2O$$

Seepärast eralduvad kristallumisel hapudest lahuseist harilikult nimelt heksavanadaadid.

Happelise reaktsiooni asendamine leelisesega ajendab püro- ja ortovanaadiumhappe anioonide moodustumise võrrandite

$$2V_3O_9''' + 6OH' = 3V_2O_7'''' + 3H_2O$$
$$V_2O_7'''' + 2OH' = 2VO_4''' + H_2O$$

järgi. Ümberpöördult — naatriumortovanadaat ($Na_3VO_4$) laguneb veega külmalt hüdro'üütiliselt pürovanadaadiks ($Na_4V_2O_7$), keetmisel aga metavanadaadiks ($NaVO_3$). Vastavat hõbedasoola võib aga keskkonna pH täpse doseerimise tingimustes eraldada kõigis kolmes vormis ka nõrgalt hapudest lahustest (Britton ja Robinson, 1933. a.):

| pH puhul | 4,3—4,7 | 5,5—5,8 | 6,0—6,5 |
|---|---|---|---|
| sadestub | $AgVO_3$ | $Ag_4V_2O_7$ | $Ag_3VO_4$ |

Selliste soolade olemasolu näitab meile vanaadium- ja fosforhappe hüdraatvormide sarnasust. Neist esimesel tugevasti avalduv kalduvus polümerisatsiooniks hapus keskkonnas lähendab seevastu vanaadiumi pigemini mitte fosforile, vaid kroomile.

Hästi lahustuvad vees vaid Na, K ja väheste teiste aktiivsemate ühevalentsete metallide vanadaadid. Nende soolade lahused on kas värvusetud või omavad kollaka värvuse. Kahe- ja kolmevalentsete metallide vanadaadid on vees tavaliselt raskesti lahustuvad.

6) Kõigile kolmele alarühma elemendile on väga karakteerne ü l i h a p e n d i l i s t e ühendite moodustumine. $H_2O_2$ toimel metavanadaadilahuseisse saadakse kollaseid soolasid — peroksüvanadaate $M^I[VO_4]$. Vastav hape on tuletatud metavanaadiumhappest ($HVO_3$), temas nimelt ühe hapniku asendamise teel ülihapendilise rühmaga — O — O —. Paljusid neist sooladest on saadud ka tahkes olekus. Peale selle on tuntud rida vanaadiumi intensiivsema värvusega püroperoksüvanadaate $M^I_4[V_2O_x]$ tüüpi, kus $x = 11—13$.

*Katse 81.* P e r o k s ü v a n a a d i u m h a p p e m o o d u s t u m i n e. Väävelhappega hapustatud $NH_4VO_3$-lahusele lisandatakse mõni tilk vesinikülihapendit. Katseklaasi sisu segiloksutamisel värvub viimane peroksüvanaadiumhappe ($HVO_4$) moodustumise tagajärjel punakaspruuniks. Seda reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias vanaadiumi tõestamiseks.

7) Kui $H_2O_2$-ga toimida KOH-ga ühendatavate $Nb_2O_5$ ja $Ta_2O_5$-sulatiste vesilahuseisse, siis moodustuvad peroksühappesoola $K_3EO_8$ värvusetud kristallid. Tüübilt analoogilisi soolasid on eraldatud vabas olekus ka mõnede teiste katioonide kohta. Kõik nad tuletuvad vastavaist o r t o-niobaatidest ja tantalaatidest ($M_3EO_4$) kõigi nelja hapniku asendamise teel peroksüüdse rühmaga — O — O —, kusjuures Nb ja Ta jäävad viievalentseiks.

Lahjendatud $H_2SO_4$ toimel peroksüniobaatide ja peroksütantalaatide lahuseisse võib saada (kristallhüdraatidena) ka vabu Nb ja Ta p e r o k s ü h a p p e i d. Vastupidiselt oma sooladele vastavad nad meta-vormile — $HEO_4$. Mõlemale peroksühappele on omane küllalt suur püsivus. Nii laguneb näiteks sidrunkollane $HNbO_4$ kristallhüdraat lahjendatud $H_2SO_4$ toimel ($H_2O_2$ eraldumisega) vaid soojendamisel.

8) Ammooniumsulfiidi toimel $NH_4VO_3$-lahusesse värvub vedelik kirsipunaseks t i o s o o l a moodustumise tagajärjel võrrandi

$$NH_4VO_3 + 4(NH_4)_2S + 3H_2O = (NH_4)_3VS_4 + 6NH_4OH$$

kohaselt. Tahkes olekus kujutab a m m o o n i u m o r t o t i o v a n a d a a t $[(NH_4)_3VS_4]$ endast mustvioletseid, vees kergesti lahustuvaid kristalle. Lahuse hapustamisel eraldub pruun $V_2S_5$. Seda võidakse saada samuti (musta pulbri näol) vanaadium(III)-oksüüdi ($V_2O_3$) ja väävli segu kuumutamisel 400°-ni. Õhu käes kuumutamisel põleb ta vanaadium(V)oksüüdiks ($V_2O_5$-ks). $V_2S_5$ on vees tegelikult lahustumatu, kuid lahustub kergesti leelistes ja ammooniumsulfiidis.

*Katse 82.* T i o v a n a d a a d i d j a v a n a a d i u m p e n t a s u l f i i d $V_2S_5$. $NH_4VO_3$-lahusele lisandatakse katseklaasi ammooniumsulfiidi liiaga. Lahus värvub seepeale kirsipunaseks. Kui nüüd teda hapustada lahjendatud $H_2SO_4$-ga, siis langeb välja pruun $V_2S_5$ sade (siinjuures värvub vedelik harilikult siniseks, mida põhjustab vanaadiumi osaline redutseerumine neljavalentseks). Kui vedelik on katse-

klaasist ära valatud, lisandatakse sademele uuesti ammooniumsulfiidi. Sedamaid toimub $V_2S_5$ lahustumine.

Käsitlusel oleva alarühma viievalentsete elementide halogeenderivaadid pole vanaadiumile endale karakteersed. Metalse Nb või Ta kuumutamisel kloori voolus või broomiaurudes on võimalik saada värvusetut $TaCl_5$, kollast $NbCl_5$ ja $TaBr_5$ kui ka purpurpunast $NbBr_5$, ent kloriidi reageerimisel veevaba HF-ga — värvusetuid fluoriide $EF_5$. Nende ühendite sulamis- ja keemistäpid on kõrvutatud järgnevas tabelis.

| Aine | $NbF_5$ | $NbCl_5$ | $NbBr_5$ | $TaF_5$ | $TaCl_6$ | $TaBr_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sulamistäpp | 73° | 194° | ~150° | 97° | 211° | 240° |
| Keemistäpp | 236° | 241° | 270° | 230° | 242° | 320° |

Kõnealuste halogeenide aurutihedused vastavad harilikele valemeile $EHal_5$. Nad lagunevad vee toimel, eraldades vastavalt nioobium- või tantaalhappe sadet. Kloriididel ja bromiididel puudub tendents kompleksühendite moodustamiseks. Fluoriididele aga on nimetatud tendents väga karakteerne; seejuures vastab enamik nendest tulenevaid kaksiksoolasid tüübile $M_2[EF_7]$, kus M on ühevalentne metall.

9) Tantaalilt on samuti tuntud peroksütantalaat koostisega $Na_3[TaF_8]$ ja fluotantalaadid, $M[TaF_6]$ tüüpi kompleksühendid. Viimasele vastav fluotantaalhape eraldub värvusetute, +15° t°-l sulavate kristallidena, koostisega $H[TaF_6] \cdot 6H_2O$. Kõigist neist kompleksseist derivaatidest omab suurima tähtsuse külmas vees raskesti lahustuv värvusetu kaaliumfluotantalaat koostisega $K_2[TaF_7]$; ta moodustub kergesti $Ta_2O_5$ lahustamisel KF sisaldavas fluorvesinikhappes. See sool, mis eraldub ilma kristallumisveeta, on palju kergemini lahustuv soojendamisel kui külmas ja seepärast võib teda kergesti puhastada ümberkristallimise teel (lahuseist, mis hüdrolüüsi vältimiseks hapustatakse HF-ga). Seepärast kasutataksegi teda harilikult tantaali puhastamiseks lisandeist, eriti tema eraldamiseks Nb-st, mille analoogiline sool lahustub vees märksa kergemini. Ümberkristallimisega puhastatud soola võib seejärel kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga lõhkudes $Ta_2O_5$-ks üle viia. Veel märksa raskemini kui $K_2[TaF_7]$ lahustub vees ka värvusetu $K_2[PaF_7]$.

10) Viievalentse vanaadiumi kloriid ja bromiid on tundmatud, fluoriid aga kujutab endast värvusetut kristalset ainet, keemistäpiga 111°. Vanaadium(V)fluoriid $VF_5$ hüdrolüüsub veega, moodustades vanaadiumhappe.

11) Protaktiiniumi halogeniidide seast on teistest paremini uuritud $PaCl_5$. Ta on värvusetu kristalne aine, mis sulab 301° t°-l ja omab kõrge aurutiheduse. $PaCl_5$ hüdrolüüsub vee toimel, moodustades HCl ja viievalentse protaktiiniumi hüdroksüüdi. Viimase karakteerseimaks analüütiliseks reaktsiooniks osutub see, et ta sadestub fosfaadina tugevasti happelisist lahuseist.

12) Puht halogeenühendite kõrval on vanaadiumile ja nioobiumile (kuid mitte tantaalile) väga karakteersed oksühalogeniidid üldvalemiga $EOHal_3$. Neist kujutab $VOF_3$ endast kollakasvalgeid kristalle u. 300° sulamistäpiga ja 480° keemistäpiga. K, Na ja mõnede teiste metallide fluoriididega on ta võimeline andma kaksik-

ühendeid koostisega $3MF \cdot 2VOF_3$. Tuntud on samuti $3MF \cdot 2VO_2F$ ja $2MF \cdot VO_2F$ tüüpi kompleksid, mis tuletuvad hapnikurikkamaist vanaadiumoksüfluoriididest. Kollane $VOCl_3$ kujutab endast vedelikku, mis keeb 127° t°-l ilma lagunemata. Teda võidakse saada kuiva HCl toimel soojendatud $V_2O_5$-sse ($P_2O_5$ manulusel reaktsioonil tekkinud vee sidumiseks). Värvusetu nioobiumoksüfluoriid $NbOF_3$ moodustab K, Na jne. fluoriididega $2MF \cdot NbOF_3$ ja $3MF : NbOF_3$ tüüpi kaksikühendeid. Värvusetu $NbOCl_3$ sublimeerub u. 400° t°-l ja laguneb tugevamal kuumutamisel $Nb_2O_5$-ks ja $NbCl_5$-ks. Erinevalt $VOCl_3$-st moodustab ta mõnede ühevalentsete metallide kloriididega $MCl \cdot NbOCl_3$ ja $2MCl \cdot NbOCl_3$ tüüpi kaksikühendeid. $VOCl_3$ ja $NbOCl_3$ aurutihedused vastavad harilikele valemeile. Vastavad $EOBr_3$ bromiidid on vähepüsivad ja lagunevad kuumutamisel. Kõik kõnealused oksühalogeniidid hüdrolüüsuvad veega, moodustades vastavat vanaadium- või nioobiumhapet.

Vaadeldavaist elementidest on madalamate valentsidega derivaadid karakteersed vaid vanaadiumile. Tema sinakasmust vanaadium(IV)oksüüd ($VO_2$) lahustub niihästi tugevates leelistes kui ka hapetes. Ta osutub niisiis amfoteerseks. Seevastu omavad mõlemad musta värvusega madalaimad oksüüdid — vanaadium(III)oksüüd $V_2O_3$ ja vanaadium(II)oksüüd VO — üksnes aluselisi omadusi. Kõigi kolme oksüüdi ja mitmesuguste hapete derivaadid omavad lahustes karakteerseid värvusi: $VO_2$ soolad on enamalt jaolt sinised, $V_2O_3$ soolad — rohelised ja VO soolad — violetsed. $VO_2$ leelisesed derivaadid omavad harilikult pruuni või musta värvuse. Oksüdeerijate (paljudel juhtudel isegi õhuhapniku) toimel siirduvad kõik need ühendid kergesti vanaadium(V)oksüüdiks $V_2O_5$-ks või vanaadiumhappe-sooladeks.

***Katse 83.*** Vanaadiumi valentsi muutumine. Vesiniku toimel tekkemomendil $HVO_3$-sooladesse redutseerub vanaadium järk-järgult ühendeiks, mis vastavad oksüüdidele $VO_2$, $V_2O_3$ ja VO. Protsessi käiku on kerge jälgida lahuse värvuse muutuse järgi.

Katseklaasi valatakse soolhappega hapustatud $NH_4VO_3$-lahust ja lisandatakse sinna siis veidi metallilist tsinki. Seejuures muutub lahuse värvus, minnes üle sinise ($VO_2$ soolad) roheliseks ($V_2O_3$ soolad) ja lõpuks violetseks (VO soolad).

13) Neljavalentsele vanaadiumile vastavat dioksüüdi ($VO_2$) võib saada $V_2O_5$ ettevaatliku redutseerimisega. Seevastu on sinakasmusta $NbO_2$ ja musta $TaO_2$ saamiseks nõutav väga energiline kõrgemate Nb ja Ta oksüüdide reduktsioon (vesinikuga või magneesiumiga kõrgetel temperatuuridel). Õhus kuumutamisel lähevad kõik kolm dioksüüdi kergesti üle vastavateks $E_2O_5$-anhüdriidideks.

14) $VO_2$ reageerimisel leelistega moodustuvaid soolasid nimetatakse hüpovanadaatideks ja nad tuletuvad isopolühappest koostisega $H_2V_4O_9$ ($H_2O \cdot 4VO_2$). K ja Na kergesti lahustuvad hüpovanadaadid kristalluvad tüübi $M_2^I[V_4O_9] \cdot 7H_2O$ kohaselt. $H_2S$ toimel nende lahuseisse tekivad kergesti lahustuvad tiohüpovanadaadid seni uurimatu koostisega. Kahe- ja kolmevalentsete metallide hüpovanadaadid on vees tegelikult lahustumatud.

15) Vanaadiumtetrakloriidi ($VCl_4$) on võimalik saada elementide otsesel ühinemisel kuumutamise teel. Ta on punakaspruun raske vedelik, keemis-

täpiga 154°, külmub vaid vedela õhu temperatuuril. Juba harilikes tingimustes laguneb $VCl_4$ aeglaselt $VCl_3$-ks ja klooriks. Soojendamisel kiireneb see lagunemine tunduvalt. Vee toimel hüdrolüüsub $VCl_4$ kohe võrrandi

$$VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl$$

kohaselt. Kui $VCl_4$ aurusid juhtida üle 400°-ni kuumutatud K, Rb ja Cs kloriidide, siis moodustuvad liitproduktid, milledel on vastavalt pruun, roosakaspunane ja violetne värvus. Gaasilise kloori toimel $VCl_4$ ja $S_2Cl_2$ segusse võidakse saada musta värvusega, 32° $t^0$-l sulavaid kaksikühendi $VCl_4 \cdot SCl_4$ kristalle.

16) $VCl_4$ kauasel soojendamisel veevaba HF-ga võidakse saada pruunikaskollane vanaadium(IV)fluoriidi ($VF_4$) pulber. Kui teda kuumutada lämmastiku atmosfääris kuni 300°-ni, siis toimub tema lagunemine $VF_3$-ks ja $VF_5$-ks. Vanaadiumtetrafluoriid on erakordselt hügroskoopne ja hüdrolüüsub veega kergesti, moodustades vanaadium(IV)oksüfluoriidi ($VOF_2$). Viimane annab metallide rea fluoriididega kergesti kaksikühendeid, peamiselt $M_2[VOF_4 \cdot H_2O]$ tüüpi. Tuntud on aga ka veevabad soolad, näiteks $K_2[VOF_4]$ ja $(NH_4)_3[VOF_5]$. Oksüfluoriidist erinevalt ei moodusta $VOCl_2$ metallide kloriididega kaksikühendeid.

17) Soolad, mida moodustab vanaadiumdioksüüd hapetega, tuletuvad kahevalentsest katioonist $VO^{\cdot\cdot}$ — nn. *vanadüülist*. Neist võidakse kõige lihtsamini $VOCl_2$ saada $V_2O_5$ lahustamisel kanges soolhappes. Tahkes olekus omab vanadüülkloriid rohelise värvuse. Ta on väga hügroskoopne ja lahustub kergesti vees, värvides lahuse siniseks või pruuniks (olenedes tingimustest). Sinise värvusega lahustub vees samuti pruunikasmust $VOBr_2$. Vanadüülsulfaadist ($VOSO_4$) on tuntud kaks modifikatsiooni: vees lahustumatu ja lahustuv. Esimene (hallikasroheline) moodustub teisest, kui teda kuumutada kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga kuni 260°-ni. Teist (sinist) võidakse saada esimese soojendamisel vähese veega kuni 130°-ni või sel teel, et lahustatakse $VO_2$ lahjendatud $H_2SO_4$-s soojendades. On tuntud rida lahustuva vormi kristallhüdraate, mis omavad sinise värvuse mitmesuguseid varjundeid. Kauasel $VOSO_4$-lahuste seismisel eraldub neist hüdrolüüsi tagajärjel roheline vanaadiumhüdroksüüd. Mõnede teiste metallide sulfaatidega moodustab $VOSO_4$ peamiselt $M^I_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$ ja $M_2SO_4 \cdot VOSO_4$ tüüpi kaksikühendeid. Nii ühed kui teised eralduvad sademes kristallumisveega. Vanadüülsulfaat leiab kasutamist fotograafias, tema kloriid — peitsina (sitsi trükkimisel).

18) $VCl_4$-le analoogilist *tantaaltetrakloriidi* võidakse saada $TaCl_5$ kuumutamise varal lagundades. Seejuures toimub esmalt lagunemine $TaCl_3$-ks ja klooriks, mille järel $TaCl_3$ reageerib $TaCl_5$ liiaga, moodustades $TaCl_4$:

$$TaCl_3 + TaCl_5 \rightleftarrows 2TaCl_4$$

Tantaaltetrakloriid on tahke tumeroheline aine, mis laguneb vees reaktsiooni

$$2TaCl_4 + 5H_2O = TaCl_3 + Ta(OH)_5 + 5HCl$$

järgi. Protsessi käik näitab piltlikult tantaali ebapüsivust neljavalentses olekus.

19) Vanaadium(III)oksüüdi ($V_2O_3$) võidakse saada $V_2O_5$ vesinikuga soojendamise varal redutseerides. Ta on lahustuv happeis, moodustades soolasid värvuselt rohelise katiooniga $V^{\cdot\cdot\cdot}$. Need soolad on väga tugevad oksüdeerijad ja oksüdeeruvad lahuseis aeglaselt juba õhuhapniku toimel. Leeliste toimides nende lahuseisse langeb välja roheline sade $V(OH)_3$, mis oksüdeerub õhus erakordselt kergesti.

20) Fluorvesinikhappes $V_2O_3$ lahustades ja lahust koondades võidakse saada tumeroheline kolmevalentse vanaadiumi (III) fluoriidi kristallhüdraat — $VF_3 \cdot 3H_2O$. Rea ühevalentsete ja kahevalentsete metallide fluoriididega moodustab $VF_3$ kergesti $M_2VF_5$ tüüpi kaksikühendeid, mis eralduvad harilikult kristallumisveega sademena.

21) Vanaadiumtrikloriidi võidakse saada $VCl_4$ lagundaval kuumutamisel. Ta kujutab endast punakasvioletseid mittelenduvaid kristalle, mis vees kergesti lahustuvad, andes rohelise värvusega lahuse. Selle küllaldasel kontsentreerimisel (õhuhapniku juurdepääsuta) eraldub roheline hügroskoopne kristallhüdraat koostisega $VCl_3 \cdot 6H_2O$. $VCl_3$-le analoogiline bromiid ja jodiid on omadustelt temaga üldiselt sarnased, on aga palju vähema püsivusega. Nii on vanaadiumtrijodiid tuntud ainult oma kristallhüdraadi ($6H_2O$) kujul, mida võidakse saada ainult $0^0$ $t^0$-l. Kõnealuseile ühendeile pole karakteerne moodustada komplekse teiste metallide halogeniididega. Nende ammoniakaadid osutuvad seevastu võrdlemisi püsivaiks.

22) $V_2O_5$ vääveihappelist lahust redutseerides (näiteks elektrolüüsi teel) saadakse roheline vedelik, millest eraldub tema küllaldasel kontsentreerimisel roheline kristalne sade koostisega $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$, mis osutub oma struktuurilt arvatavasti sulfaatovanaadium (III) happeks $H[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$. Selle sademe ettevaatlikul soojendamisel kuni $180^0$-ni võidakse saada vees lahustumatu kollane neutraalne sulfaat $V_2(SO_4)_3$. Rea ühevalentsete metallide sulfaatidega moodustab kolmevalentse vanaadiumi sulfaat kergesti kompleksühendeid, peamiselt $M[V(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ tüüpi. Need soolad omavad enamikus mitmevarjundilise violetse värvuse, annavad aga vees lahustumisel rohelisi lahuseid (mis aga tugeval veega lahjendamisel muutuvad hüdrolüüsi tagajärjel kollakaspruuniks). Küllalt kõrgetel kontsentratsioonidel on need lahused õhuhapniku suhtes võrdlemisi püsivad ja oksüdeeruvad tema toimel vaid aeglaselt.

23) Hallikasmust vanaadium (III) sulfiidi $V_2S_3$ võidakse saada vanaadiumoksüüdide kuumutamisel $H_2S$ voolus. Ta on väga püsiv hapete suhtes, mis pole oksüdeerijad, lahustub aga lahjas $HNO_3$-s, ent kontsentreeritud $HNO_3$-ga reageerib ta plahvatades. $V_2S_3$ kuumutamisel vesiniku voolus moodustub temale muude omaduste poolest analoogiline pronksi värvusega vanaadiummonosulfiid VS. Viimase olemasolu pole täiesti kindel.

24) Musta $NbCl_3$ ja tumerohelist $TaCl_3$ võib saada vastavate $ECl_5$ kloriidide termilise lagundamise teel. Külmas vees lahustuvad nad ilma lagunemata, lahuse värvudes siniseks ($Nb^{\cdot\cdot}$) või roheliseks ($Ta^{\cdot\cdot}$). Mõlemad lahused omavad erakordselt tugevaid redutseerivaid omadusi ja oksüdeeruvad aegamisi juba õhuhapniku toimel. Kui vaakuumis koondada HCl liiga sisaldavat $TaCl_3$-lahust, siis langeb välja väga püsiva aluselise soola sade, koostisega $2TaCl_3 \cdot TaOCl \cdot 3H_2O$. Kui $TaCl_3$-lahusesse toimida leelistega, siis langeb välja roheline $Ta(OH)_3$, mis on sedavõrd tugev redutseerija, et ta veega keetmisel lagundab seda võrrandi

$$Ta(OH)_3 + 2H_2O = Ta(OH)_5 + H_2$$

kohaselt.

25) Kahevalentsele vanaadiumile vastav oksüüd (VO) moodustub musta pulbrina $V_2O_5$ kuumutamisel kuni $1700^0$-ni vesiniku voolus. Vanaadium (II) oksüüd juhib hästi elektrivoolu. Ta on vees lahustumatu, lahustub aga kergesti lahjendatud happeis, moodustades vastavaid violetseid $V^{\cdot\cdot\cdot}$ katiooniga soolasid. Need on erandlikult tugevad redutseerijad; oksüdeerijate puudumisel eraldavad nad veest aegamisi

vesinikku. Leeliste toimel nende lahuseisse võidakse saada pruun $V(OH)_2$ sade, mida pole siiski puhtal kujul veel eraldatud, sest et ta äärmiselt kergesti oksüdeerub.

26) Vanaadium (II) kloriidi ($VCl_2$) on võimalik saada hügroskoopsete roheliste kristallidena, kui juhitakse vesiniku ja $VCl_4$ aurude segu läbi hõõgkuumendatud toru. Tema violetne vesilahus rohelistub kiiresti V''' oksüdeerumise tagajärjel V''-ks. Alkoholis lahustudes annab $VCl_2$ sinise, eetris aga rohekaskollase lahuse. Samataolised omadused on ka vastaval bromiidil ($VBr_2$). Mõlemast halogeniidist tuntakse üsna püsivaid kompleksseid ammoniakaate.

Vanaadium (II) sulfaat tekib ühtede või teiste vanaadiumiühendite väävelhapude lahuste redutseerimisel metallilise tsingiga (või elektrolüütilisel teel). Eriliste ettevaatusabinõude tarvitamisel oksüdatsiooni vältimiseks saab teda eraldada punakasvioletse kristallhüdraadina, koostisega $VSO_4 \cdot 7H_2O$. Mõningate ühevalentsete metallide väävelhappesooladega moodustab $VSO_4$ $M_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ tüüpi kaksiksoolasid. Need on võrdlemisi raskesti lahustuvad ja püsivamad kui kahevalentse vanaadiumi sulfaat ise.

27) Tumerohelist lendumatut $TaCl_2$ võidakse saada $TaCl_3$ termilisel lagundamisel 500—600° t°-l võrrandi

$$3TaCl_3 = 2TaCl_2 + TaCl_5$$

järgi. Olgugi et $TaCl_2$ on vees tegelikult lahustumatu, oksüdeerub ta juba külmalt, eraldades vesinikku ja moodustades Ta''' ioone.

28) Peenestatud V, Nb ja Ta hõõgkuumutamisel lämmastiku voolus on võimalik saada nende nitriide, üldise valemiga EN. Vanaadiumi nitriid moodustub samuti $NH_4VO_3$ hõõgkuumutamisel õhu juurdepääsuta. Kõik kolm ainet on vee suhtes täiesti püsivad ja sulavad üliraskesti. Nii sulab näiteks TaN alles 3090° t°-l.

Kõrvutades vanaadiumi alarühma elemente fosforiga ja lämmastikuga, nähtub ühelt poolt terav lahkuminek madalamate valentsidega derivaatide omadustes, teiselt poolt aga täiesti seaduspärane kõrgemate oksüüdide keemilise iseloomu muutuse käik reas N — Pa. Tõepoolest osutub $N_2O_5$ väga tugeva happe tüübiliseks happeanhüdriidiks, kuna $Pa_2O_5$ on aluseliste omadustega, $P_2O_5$, $V_2O_5$, $Nb_2O_5$ ja $Ta_2O_5$ aga moodustavad nendevahelise järk-järgulise ülemineku. Madalamate valentsidega derivaatides N-ga ja P-ga väga sarnased arseeni alarühma elemendid ei anna enam kõrgemate oksüüdide keemilise iseloomu seaduspärast muutumist üleminekul N-st B-ni.

Eespool-esitatu heaks illustratsiooniks võib olla järgnev tekkesoojuste kõrvutamine $E_2O_5$ moodustumisel elementidest (kcal/g-mol):

| Sb | As | P | N | V | Nb | Ta |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 230 | 218 | 360 | 13 | 437 | 422 | 499 |

# Aineregister.


aatom 19
aatomimudelid 81—87
aatomituum 79
aatomkaal 20, 23, 27—31, 75
aatomiline soojusemahtuvus 28
aatomnumber 83
aatomruumala 75
aatomsoojus 28
aatomstruktuur 75—81
absoluutne null 50
absoluutne skaala 50
adsorbent 252
adsorptsioon 249—255, 327
adsorptsioonisoojus 253
aetamine vt. destilleerimine
agregaatolek 48
*Agricola* 12
ahelreaktsioonid 240
aine jäävuse seadus 14, 53
aine omaduste püsivuse seadus 65
aktiivsed molekulid 117
aktivaatorid 330
aktiveerimisenergia 116, 118
aktiveeritud reaktsioonid 116
aktiveeritud süsi 250
aktseptor 93
alabroomishape 256
alafosforishape 417
alahapend 60
alajoodishape 256
alakloorishape 256, 267
alalämmastikushape 393
alfa-kiired 76
alkali 61
alkeemia 9—12
allajahutatud 130
allotroopsed teisendid 56
alumiiniumhüdroksüsulfaat 62
aluminotermiline tee 277
alused 61, 173
aluselised soolad 62
amfoteersed ühendid 174
amiidid 364
amiinosulfoonhape 366
ammofos 426
ammoniaagi süntees 373
ammoniaak 360
ammoniakaadid 367
ammoonium 367
ammooniumhüdroksüüd 369, 370
ammooniumjodiid 370
ammooniumkloriid 369
ammooniummolübdaat 427
ammooniumnitraat 370
ammooniumoksüüd 370
ammooniumortotiovanadaat 459
ammooniumradikaal 370
ammooniumsoolad 368, 405, 406
ammooniumsulfaat 371
ammooniumsulfiid 370
ammooniumvanadaat 457
ammooniumvesinikkarbonaat 370
amorfne aine 161
amper 205
anhüdriidid 60
anhüdriit 289
anioonid 206
anood 77, 205, 206, 269
antimon 451, 452, 453
antimonaadid 447
antimonbromiid 453
antimonhappeanhüdriid 447
antimonhappeanhüdriidi hüdraat 448
antimonhüdroksüüd 444

antimoniidid 442
antimonishape 444, 445
antimonishappesoolad 445
antimonitid 445
antimoni väävelühendid 449
antimonjodiid 453
antimonläik 440
antimonpentakloriid 452
antimonsulfaat 446
antimonvesinik 442
antimonüül 445
antimonüüli kloriid 452
antimonüülsulfaat 446
antioksüdeeriv katalüüs 305
apatiit 412
areomeeter 67
argon 45, 46, 50, 218
argoniaatomi mudel 114
*Aristoteles* 10
*Arrhenius* 75, 170
Arrhenius'e hüpotees 168—172
arseen 451, 453
arseenbromiid 453
arseenhape 447
arseenhappeanhüdriid 447
arseenhappe klooranhüdriid 451
arseeni alarühm 439—454
arseenishape 444
arseenishappe anhüdriid 444
arseenishappesoolad 445
arseeni väävelühendid 449
arseenjodiid 453
arseenortohüdraat 447
arseensulfiidid 450
arseentrikloriid 451
arseentrioksüüd 446
arseenvesinik 442
arsenaadid 447
arseniidid 442
arsenitid 445
D'Arset' suland 441
arsiin 442
aspiraator 17
astmelised reaktsioonid 267
*Aston* 81
aziidid 369
atmosfäär 41
atomaarne vesinik 106
auripigment 440
aurumissoojus 129
aururõhk 48, 168
autokatalüüs 245
*Avogadro* 22
Avogadro arv 74, 176
Avogadro hüpotees 213

baariumfluorsulfonaat 310
Bach-Engler'i teooria 134
*Balard* 229
Balmer'i seeria 109, 110, 112
Basse meetod 375
*Becquerel* 76
beeta-kiired 76
*Berzelius* 19, 21, 22, 23, 87, 325, 332
*Berthollet* 15, 87, 116, 191
Berthollet' sool 52
biokinool 446
*Birkeland* 395, 409
Birkeland-Eyde meetod 410
*Bohr* 83, 110—113, 220, 221, 222
Bohr'i teooria 220
Born'i tsükkel 237
*Boyle* 13
Brackett'i seeria 110, 112
*Brand* 412
brauniit 276
*Britton* 458
*van den Broek* 83
broom 230, 231, 233—238
broomhape 261
broomvesinikhape 246, 248
*Brönsted* 176
*Bunsen* 46, 47
bürett 194

*Cailletet* 43
*Cannizzaro* 23, 213
*Caro* 373
Caro hape 320
*Cavendish* 46, 97
*Chancourtois* 213, 218
*Celsius* 50

Clapeyron'i võrrand 27
*Cleve* 217
*Coster* 221
Coulomb'i seadus 172
*Courtois* 229
*Crookes* 77
*Curie* 76, 332

*Dalton* 15, 19, 20, 212
Dalton'i seadus 149
Dalton'i teooria 212
Daniell'i element 200, 201
*Davy* 87
Deacon'i menetlus 232
degasaatorid 258
dehüdratatsioon 328
dehüdrogenisatsioon 328
*Demokritos* 212
„denitrifitseerivad" bakterid 406
desaktiveerimine 327
desorbeerimine 254
destilleerimine 125
detonaator 363
Dewar'i anumad 43
dibroomoksüüd 260
dielektriline konstant 148
difluoroksüüd 255
difusioon 145
difusiooni kiirus 99, 109
difusioon lahuses 146
dihüdrool 127
dikaaliumdivesinikpüroantimonaat 447
diklooroksüüd 259
dikromaat 349, 350, 351
dikroomhape 349
dilämmastikoksüüd 384
dilämmastikpentasulfiid 404
dilämmastikpentoksüüd 384
dilämmastiktetroksüüd 388
dilämmastiktrioksüüd 384
dimanganheptoksüüd 278
dimangantrioksüüd 278, 280
dioksüüdid 60, 336
dipoolmoment 95
disperssed süsteemid 140, 141
dissotsiatsioon 388
dissotsiatsiooniaste 177, 178, 180
dissotsiatsioonikonstant 182, 382
dissotsiatsioon lahustes 172—185
ditioonhape 303
ditioonishape 304
diuranaat 351
divääveldibromiid 298
divääveldifluoriid 298
divääveldikloriid 296, 298
divääveltrioksüüd 311
doonor 93
Drechsel'i pudel 232
*Dulong-Petit* 29
Dulong-Petit' seadus 28
Döbereiner'i „triaad" 213
dünaamiline tasakaal vt. keemiline tasakaal

eau de Javelle 257
*Ekeberg* 454
eksotermiline 58
eksotermiline reaktsioon 116
ekvivalendi määramine 16, 17, 18
ekvivalent 15
elastsus 48
elektrivool 200, 201
elektrolüüdid 172
elektrolüüdid, nõrgad 180
elektrolüüdid, tugevad 180
elektrolüüs 205, 206
elektrolüütide teooria 176
elektrolüütiline dissotsiatsioon 168—211
elektromagnetiline spekter 81
elektromotoorne jõud 204
elektronanaloogid 224—226
elektronid 77, 204
elektronide arv 83
elektronide vool vt. elektrivool
elektronilaeng 78
elektroniskeemid 91
elektronmikroskoop 141
elektroodipotentsiaal 203
elektrovalentne side 90
elementide perioodiline süsteem 29 j., 212—227
elementide perioodiline süsteem (Werneri järgi) 220 järel

emanatsioon 48
emulsioonid 142
endotermiline 58
endotermiline reaktsioon 116
energeetilised tasemed 111, 113
energia jäävuse ja muundumise seadus 57, 58
*Engels* 14, 15, 29, 50, 72, 75, 96, 171, 218
ensüümid 326
„ergastatud" aatom 110
erikaal 66, 67, 68
eudiomeetrilised torud 21
*Eyde* 395, 409

faas 132
faasideseadus 133
*Faraday* 43
Faraday seadus 208, 209
fenoolftaleiin 193
ferrokroom 341
ferromangan 276
ferromolübdeen 341
ferrovanaadium 456
ferrovolfram 341
filosoofiline kivi 11
flogiston 13
flogistoniteooria 14
fluofosforhappe-soolad 431
fluor 229—232, 236, 238
fluoriidid 453
fluorlämmastik 365
fluornitraat 403
fluorsulfoonhape 310
fluorvesinik 242, 244, 245
fluorvesinikhape 246
fluotantaalhape 460
fluotantalaadid 460
footon 111
fosfaam 431
fosfiin 416, 417
fosfitid 420
fosfooniumisoolad 416
fosfor 412—432
fosforestsents 76
fosforhappe anhüdriid 418, 421
fosforhappe segaanhüdriid 419
fosfori allotroopsed modifikatsioonid 414
fosfori halogeenühendid 429
fosforiit 412
fosfori nitriid 431
fosforishape 418
fosforishappe anhüdriid 418
fosforishappe klooranhüdriid 429
fosforishapud soolad 420
fosfori sulfiid 428
fosforoksükloriid 429
fosforpentakloriid 429
fosforseleniid 428
fosforsool 423
fosfortrikloriid 429
fosforvesinik 416, 417
*Frank* 373
*Frankland* 30
Frasch'i meetod 290
fütiin 414
füüsikaline keemia 75

gaaside kineetiline teooria 72
gaaside lahustuvus 149
gaaside molekulide kiirused 101
gaaside ruumalade suhete seadus 21
gaasi molekuli kineetiline energia 101
gaasitorbik 250, 251
galvaaniline paar 201
gamma-kiired 76
gasomeeter 54
*Gay-Lussac* 21, 22, 23
Gay-Lussac'i torn 318
*Geber* 9
germaaniumi omaduste ennustamine 21
*Gibbs* 133
*Glauber* 12, 315
Glover'i torn 317, 318
glütserofosfaadid 414
*Goldschmidt* 97
Goutry suland 441
gramm-aatom 26
gramm-ekvivalent 26, 272
gramm-molekul 26
*Grosse* 454
guaano 413
*Guldberg* 115

*Haber* 372, 409
Haber'i meetod 374, 410
Haber'i süntees 375
*Hahn* 276, 454
haljasväetis 408
halogeenanhüdriid 309
halogeenid 228, 229—249, 451
halogeenide hapnikühendid 255—268
halogeenide vesinikühendid 239
halogeenide ühendid üksteisega 238
halogeenvesinikud 241—249
halogeenühendid 335
hapend 59
hapendus- ja taandusreaktsioonid 268—287
hapete nimetused 61
hapnik 51—56
happe alusus 62
happed 61, 173
happejääk 36, 61
hapud soolad 62
haruldased mullad 220 järel
*Hatchett* 454
hausmanniit 276
heelium 46, 50, 51
*Hegel* 218
heksagonaalne süsteem 163
heksavanadaadid 458
heljumid 141
Henry seadus 149
Herreshoff'i ahi 315
Hess'i seadus 135, 237, 376
heterogeenne katalüüs 325, 327
heterogeenne süsteem 132
heteropolaarne side 90
heteropolühapped 427
*Hevesy* 221
hiibne süsteem vt. disperssed süsteemid
*van't Hoff* 75, 168
van't Hoff'i seadus 122
homogeenne katalüüs 325, 326
homogeenne süsteem 132
homöopolaarne 92
hõbeda-arsenitt 445
hüdraziin 362
hüdraziinhüdraat 362
hüdratatsioon 211
hüdratatsiooninähted 143
hüdratatsioonisoojus 145
hüdratiseerumine 173
hüdriid 102
hüdroksüüd 61
hüdroksüül 38, 62
hüdroksüülamiin 366, 386, 393
hüdroksüülamiinhüdraat 366
hüdroksüülioonid 173
hüdroksüülrühm (OH) 61
hüdrolüüs 195, 432—439
hüdrolüüsiaste 436
hüdrool 127
hüdroonium-ioon 173
hügroskoopne vesi 250
hüpofosfaadid 421
hüpofosfitid 417
hüpokloritid 267
hüponitritid 394
hüpovanadaadid 461

imiidodisulfoonhape 367
indikaator 193
ionisatsiooni energia 112
ioniseerumine 112
ioonid 89, 90, 166, 170, 171
ioonide võrreldav liikuvus 210
ioonreaktsioonid 186—200
ioonside 90
isopolühapped 350

jaotumiskoefitsient 235
jaotumisseadus 235
Javelle'i vesi 257
jodomeetria 307
jood 230—236, 238
joodaziid 363
joodhape 261
joodhappeanhüdriid 262
joodlämmastik 365
joodperoksüüd 266
joodtinktuur 230
joodvesinik 243
joodvesinikhape 246
juveniilne vesi 152

jää auru rõhk 130
jää sulamissoojus 131

kaaliumbromaat 261
kaaliumfluotantalaat 460
kaaliumjodaat 261
kaaliumkloraat 261
kaaliumklorokromaat 354
kaaliummanganaat 283
kaaliumpentationaadid 303
kaaliumperkloraat 264
kaaliumperoksüdisulfaat 320
kaaliumperoksükromaadid 353
kaaliumpolütionaadid 303
kaaliumpürosulfit 301
kaaliumtetrationaadid 303
kaaliumtiosulfaat 303
kaaliumvesiniktartraat 446
kaksishapend 60
kaksiksoolad 381
kalorid 58
kalorimeetrid 196
kaltsiumdivesinikortofosfaat 425
kaltsiumfosfaat 413
kaltsiumhüpoklorit 258
kaltsiumkarbiid 373
kaltsiumtsüaanamiid 373, 374
kambrikristallid 392
*Kamerlingh Onnes* 50
*Kanada* 212
kangväävel 290
katalüsaator 52, 325
katalüsaatori „mürk" 327
katalüst 52
katalüüs 324—332
katalüüsiaktiivsed tsentrumid 330
katalüütilised mürgid 329
katioonid 206
katood 77, 205, 206, 269
katoodkiired 77
keemia areng 9—14
keemiline füüsika 75
keemiline tasakaal 114—125
keemilised valemid ja võrrandid 30—40
keemistemperatuur 48, 66
keemistäpp 69, 168
*Keesom* 50
kemoluminestsents 419
kera 165
keskkonna reaktsioon 193, 196
kiiruste jaotuse kõverad 101, 102
Kipp'i aparaat 98, 99
kips 289
*Kirchhoff* 46, 47
klaasi söövitamine 246
*Klaproth* 339
kloor 229—238
klooramiin 365
klooranhüdriid 309
klooraziid 363
kloorhape 261, 267
kloorimiin 366
kloorishape 267
kloorlubi 257
kloorlämmastik 364
kloorsulfoonhape 309
kloorvesinik 240, 241, 242
kloorvesinikhape 246
kloraadid 267
kloritid 267
klorokroomhape 354
kolloidlahused 141, 142
kolloodium 400
kolmikpunkt 132
kolmishapend 60
kolumbiid 455
kompleksi ebapüsivuse konstant 382
kompleksimoodustaja 377
kompleksi väline sfäär 380
kompleksühendid 377
kompleksühendite moodustamine 375—384
kompleksühendite sisemine sfäär 381
komponentide arv 133
konstantsete suhete seadus 16
kontaktmeetod 316
kontsentratsioon 45
koordinatiivne 93
koordinatsiooniarv 379
koovalentne 92
koostise püsivuse seadus 15
kordsed suhted 19
*Kossel* 84, 90, 91, 92, 114, 174, 375, 377, 383

Kossel'i aatomimudelid 86
Krebs'i põleti 241
kriitiline temperatuur 44
kriitilised rõhud 49
kristall 161
kristallhüdraadid 144
kristallide vektoriaalsus 162
kristalli kasvamine 162
kristallisatsioon 160
kristallisatsioonikeskus 161
kristallisatsioonitsentrum 308
kristallisüsteem 163
kristallivormid 163
kristallograafia 165
kristallsolvaadid 144
kristallvesi 144
kristallvõre-energia 166
kristalne aine 161
kromaat 349, 351, 352
kromit 344, 351, 352
kromüülkloriid 354
kroom 339
kroomalaun vt. kroommaarjas
kroom(II)atsetaat 343
kroom(II)bromiid 343
kroom(II)fluoriid 343
kroomhape 348
kroomhappeanhüdriid 348
kroom(III)hüdroksüüd 344
kroomi alarühm 339—356
kroomi dioksüüdhüdraat 346
kroom(II)jodiid 343
kroom(II)kloriid 342
kroom(III)kloriid 345
kroommaarjas 344, 350
kroom(III)nitraat 345
kroomis(II)oksüüd 342
kroom(III)oksüüd 343
kroomperoksühape 352
kroomperoksüüd 352
kroomraudkivi 339, 350
kroomroheline 343
kroom(II)sulfaat 343
kroom(III)sulfaat 345
kroom(III)sulfiid 345
kroomtrioksüüd 348
krüpton 48, 50
ksenon 48, 50
kseroform 446
kuivelemendid 370, 371
kulon 205
kuningvesi 398
kuup 163
kvantideteooria 109
kõrvalkvantarv 112
„kõvad" kiired 82
küllastamatu lahus 146
küllastatud lahus 189
küllastunud lahus 146
külm leek 416
külmumistemperatuur 69
külmumistäpp vt. tardumistäpp
külmutusmasin 360

lahuse aururõhk 159
lahused 140—152
lahuse keemistäpp 160
lahuse külmumistäpp 160
lahuste elektrijuhtivus 170, 210
lahuste parandused 179
lahustumissoojus 143
lahustuvuse tasakaal 191
lahustuvuskorrutis 189, 190
lahustuvuskõverad 151
lainearvud 83
lainepikkus 46
lakmus 193
laminaar 230
Landolt'i reaktsioon 305
Laue diagramm 166
*Lavoisier* 14, 59, 65
Lavoisier' printsiip 57
Le Chatelier' printsiip 122, 123, 124, 130, 131, 253, 325, 372, 429
*Leclanché* 370
*Lecoq de Boisbaudran* 217
leelis 61
lehtadru 230
*Lenin* 23, 72, 88
*Leonardo da Vinci* 41
*Leukippos* 212
*Leverrier* 218
*Lewis* 84, 93, 114, 368, 375, 376, 377, 383

Lewis'i aatomimudelid 86
Lewis'i teooria valentssidemetest 89
lihtained 20, 222
liitained 20, 222
liithapped 265
Linde masin 44
Lippowitz'i suland 441
*Lomonossov* 15
lõbugaas 385
lõhkeained 400
lämmastik 357—375
lämmastikhape 390, 394
lämmastikhappeanhüdriid 403
lämmastikhappe soolad 405
lämmastikoksüüd 384, 386, 387
lämmastikubakterid 407
lämmastiku hapnikühendid 384—404
lämmastiku ringkäik 404—412
lämmastikushape 390
lämmastikushappe anhüdriid 392
lämmastikvesinikhape 362
lämmastikväetis 370, 371
Lyman'i seeria 110, 112

mangandioksüüd 278, 281
mangan(III)fluoriid 280
manganhape 282
mangan(II)hüdroksüüd 279
manganiin 277
mangan(II)kloriid 279
mangan(II)nitraat 279
manganoksüüd 278
manganraud 277
mangan(II)sulfaat 279
mangantrioksüüd 278
*Mao-Hoa* 41
Marsh'i reaktsioon 443
massitoimeseadus 115, 116, 184
masuurium 275
meetod ekvivalentide määramiseks 209
*Mendelejev* 29, 29 j., 146, 212, 214, 215, 216—219, 221, 222
Mendelejev'i lakk 162
meniskid 127, 128
mesoperreeniumhape 283
mesoperrenaadid 287
metafosforhape 422
metafosforishape 421
meta-hüdraat 447
metallid 59, 91
metallide passiivsus 342, 398
metalloidid 59, 91
metastabiilne olek 130
metavanadaadid 458
metavismuthape 448
metüüloranž 193
*Meyer, Lothar* 213, 214, 215, 218
Meyer'i aparaat 25
mikron 47
*Millikan* 77, 78, 209
millimikron 47
mineraalveed 153
mineraalväetised 370, 411, 414, 425
mitte-elektrolüüdid 172
mittepolaarne 92
*Mohr* 42
*Moissan* 229
molaarsed lahused 203
molaarsus 178
molekul 22
molekulaar-agregaat 132
molekulaar-atomistlik teooria 19
molekulaarkaalud 23
molekulaarne ioon 114
molekulaarsed lahused 141, 143, 147
molekulide assotsiatsioon 127
molekulide tüüpe 93—96
molekulkaal 24, 25, 26, 74
molekulkaalude määramine 168, 169
molübdaat 349
molübdeen 339
molübdeendioksüüd 346
molübdeenhape 348
molübdeenhappetiosoolad 356
molübdeenheksafluoriid 355
molübdeenpentakloriid 347
molübdeenpentoksüüd 347
molübdeen(IV)sulfiid 346
molübdeentrioksüüd 346, 348
molübdeniit 339
molübdenüül 355
monohüdraat 311
monokliinne süsteem 164
monomolekulaarne kiht 252

*Moseley* 83, 219
mugulbakterid 407
*Muni* 418
muria 65
must fosfor 415
must püssirohi 402
mõjukvant 109
mõõtanalüüs 193
mõõtkolb 193
mädanemine 405

naatriumamiid 364
naatriumbromiid 247
naatriumditionitt 304
naatriumfluoriid 247
naatriumhüdroksüüd 61
naatriumhüporenaat 282
naatriumjodiid 247
naatriumkloriid 247
naatriummetaantimonitt 445
naatriumortovanadaat 458
naatriumpürovanadaat 458
naatriumtiosulfaat 307
naatrium-ülihapend 139
naerugaas 385
negatiivne katalüüs 327
neon 48, 50
neutraalne aatom 357
neutralisatsiooni- (kesendus-) reaktsioon 192
neutralisatsioonisoojus 196
neutraliseerimisreaktsioon 62
*Newlands* 213, 218
Newlands'i oktaavide seadus 213, 214
niiton 48
*Nilson* 217
niobaat 457
nioobium 454, 455, 456
nioobiumi nitriid 464
nioobiumi oksühalogeniidid 460
nitraadid 401, 406
nitramiid 387
nitrifikatsioon 406
nitrifitseerivad bakterid 406
nitriidid 359, 363, 405
nitriilfluoriid 387
nitriilotrisulfoonhape 367
nitritid 391, 401
nitrobakterid 406
nitrofoska 426
nitroosobakterid 406
nitrosüülbromiid 387
nitrosüülfluoriid 387
nitrosüülhalogeniid 387
nitrosüüli sool 392
nitrosüülkloriid 386, 387
nitrosüülperoksüüd 404
nitrosüülväävelhape 392
*Noddack* 276
normaalkontsentratsioonid 272
„normaalne" aatom 110
normaalne lahus 178
nullrühm 48
nuuskpiiritus vt. ammooniumi hüdroksüüd

*Odling* 213, 214, 215, 218
oksekivi 446
oksüdatsioon 268
oksüdeerija 270
oksüfluoriidid 355
oksühalogeniidid 355
oksükloriid 452
oksüüd 59
oktaeeder 163
oleku diagramm 131
ooleum 319
ortofosforhape 422
orto-niobaadid 459
ortotelluurhape 339
osarõhud 41
osmoos 157, 158
osonaator 57
osoon 56—59
*Ostwald, Wilhelm* 72, 75, 405
Ostwaldi lahjendusseadus 183
Ostwaldi protsess 410
Ostwaldi reegel 268

*Palissy* 12
*Paracelsus* 12, 97, 440
paralleelreaktsioonid 259

parema käe kruvi reegel 88
partiinium 341
Pascheni seeria 110
paukgaas 103
pea-kvantarv 111
peegelraud 277
perhüdrool 136
perioodid 221
perioodiline süsteem 30
perkloorhape 264, 267
perkloorhappeanhüdriid 265
perkloraadid 267
permanganaadid 285
permanganhappe-anhüdriid 284
permanganomeetria 287
peroksüdifosforhape 428
peroksüdiväävelhape 139
peroksühapped 352
peroksümolübdeenhape 353
peroksümonoväävelhape 320
peroksütantalaat 460
peroksüvanaadiumhape 459
peroksüvanadaadid 459
peroksüüd 352
peroksüüdhüdraat 353
peroksüüdväävelhape 320
peroksü-ühendid 353
perreeniumhappe-anhüdriid 284
perrenaadid 285
*Perrin* 72
peruranaadid 354
*Pictet* 43
pindpinevus 127
pingerida 203
pipett 194
*Planck* 109
„planetaarne" mudel 79
plastiline väävel 291
pleegitamine vesinikülihapendiga 138
pleeklubi 257
*Plehhanov* 109
pliiaziid 363
pliikambrimeetod 316, 317
pobeditt 341
polaarne 92
poloonium 76, 332
polümerisatsioon 388
polümolekulaarne kiht 252
polüseleniidid 335
polüsulfiid 295
polütelluriidid 335
polütioonhapped 302
poolläbilaskev vahesein 157
poolpolaarne 93
potentsiaalide kontaktvahe 201
potentsiaalide vahe 203
pretsipitaat 426
*Priestley* 52, 357
primaarne naatriumdivesinikortofosfaat 424
prisma 163
prootonid 84, 176
protaktiinium 456
protaktiiniumi halogeniidid 460
*Proust* 15, 65, 116
pruunkivi vt. pürolusiit
puhas aine 65—71
punane fosfor 414
põhilised elemendid 10
pöördumatu reaktsioon 125
pöörduvad gaasireaktsioonid 124
pöörduvad reaktsioonid 119
püknomeetrid 66, 67
püramiid 163
püriit 289, 296, 316
pürofosforhape 422
pürofosforishappe-soolad 421
püro-hüdraat 447
püroksüliin 400
pürolusiit 275
pürosulfaat 319
pürosulfurüülkloriid 320
pürovanaadiumhape 458
püroväävelhape 319
püroväävlishape 301

raadium 76
raadon 48, 50
radikaal 36
radioaktiivsus 76
*Ramsay* 45, 46, 218
*Raoult* 168
Raoult-van't Hoff'i seadus 170, 171
raskepagu 289

*Rayleigh* 45, 46, 218
read 221
reaktsiooni kiirus 115, 118, 197
reaktsiooni soojus 116, 118
realgaar 440
reduktsioon 268
redutseerijad 248, 270
reenium 275
reeniumtrioksüüd 283
regulaarne (kuubiline) süsteem 163
*Reichenstein* 332
*Robinson* 458
rombiline süsteem 164
romboeeder 163
Rose suland 441
Ruhmkorff'i induktor 57
*Rutherford* 76, 78—81, 83, 108, 109
ruumala 26
*Röntgen* 81
röntgenikiired 81
rühmad 221

sademe lahustumine 382
salmiaak vt. ammooniumkloriid
salvarsan 446
*Scheele* 52, 229, 339
*Schutz* 368
*Schönbein* 56
*Sconzo* 346
seebikivi vt. naatriumhüdroksüüd
*Sefström* 454
sega-anhüdriid 266
segamisreegel 147
segatartraat 446
segaväetised 426
sekundaarne dinaatriumvesinikortofosfaat 424
sekundaarsed reaktsioonid elektroodidel 207
seleen 332, 33
seleenhape 338
seleeni alarühm 332—339
seleeni oksühalogeniidid 337
seleenishape 337
seleenvesinik 334
selenaadid 338
selenitt 337
*Sidgwick* 93
silikageel 252
sisekiirendus 245
skaala 50
*Soddy* 76
solvatatsiooninähted 143
solvolüüs 432
*Sommerfeld* 111—114
soojusmahtuvus 126
soolad 62, 173, 176
soolhape 246, 248
sorptsioon 253
spektraalanalüüs 46
spektroskoop 47
spontaanne lagunemine 76
*Stahl* 13
stibiin 442
*Stoney* 78
struktuurvalemid 34
sublimatsioonisoojus 233
sublimeerumine 232
suitsev lämmastikhape 396, 397
suitsev väävelhape 319
sulamistemperatuur 48, 66, 69
sulamistäpp 68
sulapagu 229
sulfaadid 314
sulfamiid 366
sulfatovanaadium(III)hape 463
sulfiidid 294, 322
sulfitid 301
sulfoksüülhape 299
sulfurüülfluoriid 310
sulfurüülkloriid 309
superfosfaat 425
suspensioonid 142
sõjagaasid 250
sügelissalvid 289
sümmeetria-keskpunkt 164
sümmeetria-tasapind 164
sümmeetriatelg 165

šeeliit 339

*Zachariasen* 418

taandid 248
tahkete ainete lahustuvus 150
tahkumistäpp vt. tardumistäpp
tantaal 454, 455, 456
tantaali nitriid 464
tantaaltetrakloriid 462
tantalaadid 457, 459
tantaliid 455
tardumistäpp 68
tasakaalukonstant 120
telluraadid 338
telluritt 337
telluur 332, 33
telluurhape 338
telluurishape 337
telluurtrioksüüd 339
telluurvesinik 334
termiline dissotsiatsioon 107, 234, 245
termiline lagunemine 285
termokeemia 105
tertsiaarne trinaatriumortofosfaat 424
tetraeeder 163
tetragonaalne süsteem 163
tetratioonhape 303, 307
*Thénard* 136
Thomson'i aatomimudel 78
tiitrimine 194
tioalafosforhappe-soolad 428
tioantimonüülkloriid 454
tioarseenhape 449
tioarseenishape 449
tioarsenaadid 450
tioarsenitid 450
tiofosforhappe-soolad 428
tiofosforishappe-soolad 428
tiohüpovanadaadid 461
tionüülkloriid 302
tiosoolad 450
tiosulfaat 306, 307
tiovanadaadid 459
tiovismutüülkloriid 454
tiovääveIhape 306
Tištšenko klaasnõud 99
tjujamuniit 339, 455
tornimeetod 316, 317, 318
Torricelli tühjus 129
transuraanid 219
trikliinne süsteem 164
trioksüüdid 60
trivolframoktaoksüüd 346
tselluloid 400
tsüaanamiidmeetod 373
tšiili salpeeter 229, 406
tuletikud 415
tuuma laeng 83

ultramikroskoop 141
uraan 339
uraandioksüüd 346
uraanhape 348
uraanheksafluoriid 355
uraanhüdroksüüd 347
uraani halogeensoolad 347
uraanpigimaak 76, 339
uraani uraanhappesool 349
uraansulfaat 347
uraantrioksüüd 348
uranaat 349
uranüül 349, 355
uranüülkloriid 355
uranüülnitraat 349
uranüülsulfiid 355

*Waage* 115
vabadusaste 133
vahepealsete ühendite teooria 325
vaheproduktid 267
vahetusreaktsioonid 64, 191
vaikne purgimine 57
Valentineri viis 396
*Valentinus* 11
valents 30, 89
valentselektronid 84
valentsside 87—93
valge fosfor 414
valikadsorptsioon 253
vanaadium 454
vanaadiumhape 457
vanaadiumhappe anhüdriid 457
vanaadiumhappesoolad 461
vanaadiumhüdroksüüd 462
vanaadiumi alarühm 454—464

vanaadiumi alarühma halogeenderivaadid 460
vanaadiumi alarühma oksüüdid 457
vanaadiumi nitriid 464
vanaadiumi oksühalogeniidid 460
vanaadium(III)fluoriid 463
vanaadium(II)kloriid 464
vanaadium(II)oksüüd 461
vanaadium(III)oksüüd 461, 462
vanaadium(IV)oksüüd 461
vanaadium(V)oksüüd 461
vanaadiumpentasulfiid 459
vanaadiumpronks 456
vanaadium(II)sulfaat 464
vanaadium(III)sulfiid 463
vanaadiumtetrakloriid 461
vanaadiumtrijodiid 463
vanaadiumtrikloriid 463
vanadüül 462
vanadüülbromiid 462
vanadüülkloriid 462
vanadüülsulfaat 462
vaskvitriol 315
vatt 205
*Vauquelin* 389
vedelikkude aururõhud 129
vedelikkude lahustamine 149
vee assotsiatsioon 127
veeauru rõhk 128
vee dissotsiatsioon 184
vee dissotsiatsiooni konstant 184
vee ionisatsioonikorrutis 184
*Werner* 220, 222
Werner-Lewis'i valemid 427
vesi 125—134
vesi looduses 152—156
vesinik 97—108
vesinik-eksponent (pH) 185
vesinikhape 61
vesinik-ioonide kontsentratsioon 185
vesinikpolüsulfiidid 296
vesiniksulfaadid 314
vesiniksulfiidid 294
vesiniksulfitid 301, 305
vesinik „tekkimismomendil" 105
vesinikuaatomi struktuur 108
vesinikelektrood 203
vesinikuspekter 109, 110
vesinikülihapend 134—139, 274
Victor Meyeri aparaat 25
viievalentse kroomi derivaadid 347
Wilsoni kambrik 80
*Winkler* 217
violetne fosfor 415
vismut 441, 451, 452, 453
vismutdihüdroksünitraat 62
vismuthüdroksüüd 444
vismutiidid 442
vismuti väävelühendid 449
vismutjodiid 453
vismutläik 440
vismutnitraat 446
vismutvesinik 442
vismutüül 445
vismutüüli aluseline nitraat 446
vismutüüli kloriid 452
vitriolid 314
volfram 339
volframaat 349
volframdioksüüd 346
volframhape 348
volframhappetiosoolad 356
volframheksafluoriid 355
volframheksakloriid 347
volframiit 339
volfram(III)kloriid 346
volframpentakloriid 347
volfram(IV)sulfiid 346
volfram(VI)sulfiid 346
volframtrioksüüd 346, 348
volt 205
Wood'i suland 441
Wurtz'i kolb 17
võnkesagedus 47
võrdluslahus 194
väljatõrjereaktsioon 63, 197—200
väärisgaasid 45—51
väävel 288—321
vääveldikloriid 298
vääveldioksüüd 299
väävelhape 311—319
väävelhappe-anhüdriid 311
väävelheksafluoriid 297
väävellämmastik 404

vääveloksüüd 298
väävelrusk 296
vääveltetrafluoriid 298
vääveltetrakloriid 298
vääveltrioksüüd 310
väävelvesinik 293
väävelvesinikhape 294
väävliallikad 323
väävlibakterid 322, 323
väävli halogeenühendid 296
väävli ringkäik looduses 321—324
väävlishape 300
väävelõis 290
väävliülihapendid 321

õhk 41—45
õhkkond 41
õhu keskmine molekulkaal 42
õhu lahustuvus vees 149

ångström 47

ülekuumendatud vesi 129
üleküllastatud lahused 308, 309
üleminekusoojus 414
ülihapendid 138
ülihapped 139
ülikloorhape 267
ülikloorhappesoolad 267
ümberkristallimine 151

# Sisukord.


Lk.

Esimese trüki eessõnast . . . . . 3

I. Sissejuhatus. Aatom-molekulaarne teooria . . . . . 9—40

1. Keemia arengu teid . . . . . 9
2. Tänapäeva keemia algus . . . . . 14
3. Molekulaar-atomistlik teooria . . . . . 19
4. Molekulaarkaalud . . . . . 23
5. Aatomkaalud . . . . . 27
   Elementide perioodiline süsteem . . . . . 28
6. Keemilised valemid ja võrrandid . . . . . 30

II. Õhk. Hapnik . . . . . 41—71

1. Õhk . . . . . 41
2. Väärisgaasid . . . . . 45
3. Hapnik . . . . . 51
4. Osoon . . . . . 56
5. Ühendite põhiklassid . . . . . 59
6. Puhas aine . . . . . 65

III. Aine sisemise ehituse põhijooni . . . . . 72—96

1. Aatomite ja molekulide reaalsus . . . . . 72
2. Aatomstruktuuri keerulisus . . . . . 75
3. Aatomimudelid . . . . . 81
4. Valentsside . . . . . 87
5. Lihtsamate molekulide tüüpe . . . . . 93

IV. Vesinik. Vesi . . . . . 97—139

1. Vesinik . . . . . 97
2. Vesinikuaatom . . . . . 108
3. Keemiline tasakaal . . . . . 114
4. Vesi . . . . . 125
5. Vesinikülihapend . . . . . 134

V. Lahused . . . . . 140—167

1. Disperssed süsteemid . . . . . 140
2. Molekulaarsed lahused . . . . . 143
3. Vesi looduses . . . . . 152
4. Lahuste omadusi . . . . . 156
5. Kristallisatsioon . . . . . 160

Lk.

VI. Elektrolüütiline dissotsiatsioon . . . . . 168—211
1. Arrheniuse hüpotees . . . . . 168
2. Dissotsiatsioon lahustes . . . . . 172
3. Ioonreaktsioonid . . . . . 186
4. Keemia ja elektrivool . . . . . 200

VII. Elementide perioodiline süsteem . . . . . 212—227
1. Mendelejevi tööd . . . . . 212
2. Perioodilisuse-seaduse areng . . . . . 218
Elementide perioodiline süsteem (Werneri järgi) . . . . . 220
3. Perioodilise süsteemi struktuur . . . . . 221
4. Elektroanaloogid . . . . . 224

VIII. Elementide perioodilise süsteemi seitsmes rühm . . . . . 228—287
1. Halogeenid . . . . . 229
2. Adsorptsioon . . . . . 249
3. Halogeenide hapnikühendid . . . . . 255
4. Hapendus- ja taandusreaktsioonid . . . . . 268
5. Mangani alarühm . . . . . 275

IX. Perioodilise süsteemi kuues rühm . . . . . 288—356
1. Väävel . . . . . 288
2. Väävli ringkäik looduses . . . . . 321
3. Katalüüs . . . . . 324
4. Seleeni alarühm . . . . . 332
5. Kroomi alarühm . . . . . 339

X. Perioodilise süsteemi viies rühm . . . . . 357—464
1. Lämmastik . . . . . 357
2. Kompleksühendite moodustumine . . . . . 375
3. Lämmastiku hapnikühendid . . . . . 384
4. Lämmastiku ringkäik . . . . . 404
5. Fosfor . . . . . 412
6. Hüdrolüüs . . . . . 432
7. Arseeni alarühm . . . . . 439
8. Vanaadiumi alarühm . . . . . 454

Aineregister . . . . . 465—478

---

2. trükk.

*Vastutav toimetaja J. Anso.*

*Tehniline toimetaja H. Seletus.*

Ladumisele antud 10. VI 47. Trükkimisele antud 15. IX 47. Paberi kaust 67 × 95. 1/16. Trükipoognaid 30 + lisand 1/2. Autoripoognaid 34. Arvestuspoognaid 36,5. MB 05912. Laotihedus trpg. 50 800. Tiraaž 3200. Trükikoja tellimus nr. 1110.

Trükikoda „Hans Heidemann", Tartu, Vallikraavi 4.

Hind rbl. 30.—

Б. В. Некрасов, Курс общей химии I. На эстонском языке. Эгосиздат „Научная Литература", Тарту.

## Trükivigu.

| | On trükitud: | Peab olema: |
|---|---|---|
| Lk. 33, 11. r. alt | Missuguse | Missugune |
| „ 144, 1. r. ülalt | kuid | kulid |
| „ 173, 10. r. alt | $H_3O^-$ | $H_3O^+$ |
| „ 190, 8. r. „ | [Ag'] | [Ag$^+$] |
| „ 259, 13. r. ül. | alakloorishape | alakloorishappe |
| „ 280, 14. r. „ | dimanganturioksüüdi | dimangantrioksüüdi |
| „ 321, 12. r. alt | $H_2S_2O$ | $H_2S_2O_x$ |
| | $H_2S\ O_6$ | $H_2S_xO_6$ |
| „ 480, 11. r. ül. | Elektroanaloogid | Elektronanaloogid |

Rbl. 30.–

A-77274

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00573167 6